
Struktur und Dynamik von nicht-ionischen Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase

Structure and dynamics of non-ionic microemulsions in the droplet phase
Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Andreas Weber, M.Sc. aus Frankfurt am Main
Tag der Einreichung: 16. Januar 2017, Tag der Prüfung: 13. Februar 2017
Darmstadt 2017 — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn
 2. Gutachten: Priv.-Doz. Dr. habil. Ingo Alig
-



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Struktur und Dynamik von nicht-ionischen Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase
Structure and dynamics of non-ionic microemulsions in the droplet phase

Genehmigte Dissertation von Andreas Weber, M.Sc. aus Frankfurt am Main

1. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn
2. Gutachten: Priv.-Doz. Dr. habil. Ingo Alig

Tag der Einreichung: 16. Januar 2017

Tag der Prüfung: 13. Februar 2017

Darmstadt 2017 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-urn:nbn:de:tuda-tuprints-60247](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-urn:nbn:de:tuda-tuprints-60247)

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/6024>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Zusammenfassung

Mikroemulsionen sind ternäre Mischungen, die aus einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit bestehen und von einem Tensid stabilisiert werden. Makroskopisch sind sie transparent und isotrop. Mikroskopisch bilden Mikroemulsionen Strukturen auf der Skala weniger Nanometer aus, in denen polare und unpolare Phasen durch eine Tensidschicht getrennt sind. Eine mögliche Mikrostruktur sind inverse Mizellen: Hier sind Wassertröpfchen umhüllt von einer Tensidschale in einer Öl-Matrix gelöst. Diese Systeme können als Modellsysteme für die Erforschung des Verhaltens von Polymermolekülen an gekrümmten Grenzflächen in einer weichen, räumlichen Einschränkung dienen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen einem Polymeren und der Tensidschicht in einer Tröpfchen-Mikroemulsion ist es notwendig, das Phasenverhalten der polymerfreien Mikroemulsion zu kennen. Daher werden zunächst Struktur und Phasenverhalten von auf dem nicht-ionischen Tensid $C_{12}E_4$ basierenden inversen Wassermizellen in Octan mithilfe von Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht, um das Phasenverhalten der Tröpfchenphase der Mikroemulsion zu erforschen. Ein aus anderen Systemen bekannter linearer Zusammenhang zwischen Tröpfchenradius und molarem Wasser-zu-Tensid-Verhältnis wird gefunden. Er ist unabhängig von der Tröpfchendichte, sofern die Löslichkeit unimer gelöster Tensidmoleküle in der Öl-Matrix berücksichtigt wird. Die Emulgierungs-Versagens-Grenze zwischen einem einphasigen System und einem zweiphasigen System bestehend aus einer Tröpfchenphase und einer Wasser-Überschussphase beschreibt die obere Temperaturgrenze für die Präparation einer einphasigen Mikroemulsion. Auf der Phasengrenze verhalten sich die Tröpfchenradien gemäß $r_C \propto (T_C - T)^{-1}$.

Stabile Tröpfchen werden mit dem hydrophilen Polymeren Polyethylenglycol ($M_W = 1500\text{g/mol}$) beladen und mit aus dem anionischen Tensid AOT bestehenden Mikroemulsionen verglichen. Dazu werden Kleinwinkelneutronenstreu-Experimenten an Proben mit deuteriertem Wasser und Octan und protoniertem Tensid durchgeführt. Dieser Schalenkontrast erlaubt das Verhalten der Tensidschicht unter Polymerzugabe zu untersuchen. Das in die Tröpfchen eingebrachte PEG wechselwirkt unterschiedlich mit nicht-ionischem und anionischem Tensid: Im ersten Fall wird die Tensidschicht nicht beeinflusst, während im zweiten Fall die Streudaten zeigen, dass die anionische Tensidschicht deutlich beeinflusst wird. Dies führt zu einer höheren Polydispersität, die durch die Adsorption des Polymeren an die Tensidschicht verursacht wird.

Die Schalendynamik von $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsionen wird mit Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie untersucht. Die Tröpfchen werden mit deuteriertem PEG beladen, so dass das Experiment nur auf die Tröpfchendiffusion und die Schalenfluktuationen des Tensides sensitiv ist. Die Polymerbeladung führt zu einer Verlangsamung der $l = 2$ -Mode der Schale. Dies wird der Erhöhung der Viskosität des Mediums im Tröpfchen durch die Erhöhung der Polymerkonzentration zugeschrieben. Wird dieser Effekt berücksichtigt, so ändert sich die Biegesteifigkeit der Tensidschicht unter Polymerbeladung nicht. Dies führt zu dem Schluss dass die Zugabe von PEG zu einer $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion keinen

direkten Einfluss auf die Tensidschicht hat. Das Polymer ist als isolierte Kette innerhalb des Tröpfchens lokalisiert und wechselwirkt nur sterisch mit der Tensidschale.

Abstract

Microemulsions are ternary mixtures composed of a polar and a nonpolar liquid stabilized by a surfactant. Macroscopically they are transparent and isotropic. Microscopically, microemulsions form structures on the scale of a few nanometers where polar and nonpolar phases are separated by a surfactant layer. They may form spherical structures where a water core surrounded by a soft surfactant shell is dissolved in an oil matrix. These structures can serve as a system for the investigation of the behaviour of polymer molecules at curved interfaces and in the presence of a soft confinement.

In order to investigate the interaction between a polymer and the surfactant shell in a droplet microemulsion, detailed knowledge of the microemulsion's phase behaviour is crucial. For that, first the structure and phase behavior of non-ionic $C_{12}E_4$ based reverse water in octane microemulsions are investigated with small angle x-ray scattering to explore the phase diagram of the droplet structure. A well known linear relationship between droplet radius and molar ratio of water to surfactant is found. It is independent of droplet density if the unimeric solubility of surfactant in the oil matrix is considered. The emulsification failure boundary between a one phase system and a two phase system consisting of a droplet and an excess phase gives an upper temperature limit for preparation of a one phase microemulsion. It is well described with a phase line on which the droplet radii behave like $r_C \propto (T_C - T)^{-1}$.

In the regime of stable droplets, droplets are loaded with the hydrophilic polymer polyethyleneoxide ($M_W = 1500\text{g/mol}$) and compared with microemulsions based on the anionic surfactant AOT. In small angle neutron scattering experiments, shell contrast is used: While water and octane were deuterated, the surfactant was protonated. This allows to focus on the surfactant shell and its variation with addition of polymer. The polymer interacts differently with a nonionic or an anionic surfactant shell: In the former case the addition of polymer does not seem to affect the surfactant shell. In the latter case, the obtained scattering data show that the anionic surfactant layer is strongly influenced. This leads to a higher polydispersity which may be attributed to a floppier surfactant shell due to the adsorption of the polymer to the surfactant shell.

Finally, the shell dynamics of $C_{12}E_4$ /water/octane microemulsion is investigated by means of neutron spin echo spectroscopy. Microemulsion droplets were loaded with deuterated PEG so that the experiment is only sensitive to diffusion of the droplets and shell fluctuations of the surfactant. Polymer loading leads to a slowing-down of the $l = 2$ mode of the shell. This is attributed to the increase of viscosity inside the water core of the droplet due to the addition of the polymer. Taking this effect into account, the bending modulus of the surfactant shell is the same in the case of polymer loaded and polymer free microemulsions. This results in the conclusion that addition of PEG to a $C_{12}E_4$ /water/octane microemulsion does not have direct effects on the surfactant shell. The polymer molecule is located as isolated chain inside the water core and interacts sterically with the surfactant shell.





Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Mikroemulsionen	5
2.1. Tenside	5
2.1.1. Aufbau eines Tensidmoleküls	6
2.1.2. Binäre Systeme	7
2.2. Ternäre Systeme	10
2.2.1. Tensidkrümmung	13
2.2.2. Thermodynamik sphärischer Mikroemulsionströpfchen	14
2.3. Polymere in Mikroemulsionen	21
2.3.1. Grundlagen: Polymere	21
2.3.2. Homopolymere	23
2.3.3. Blockcopolymere	24
3. Statische und dynamische Streumethoden zur Untersuchung weicher Materie	27
3.1. Kleinwinkelstreuung	27
3.1.1. Röntgenstreuung	30
3.1.2. Neutronenstreuung	30
3.1.3. Experimentelle Auflösung	31
3.1.4. Modelle zur Beschreibung von Streuung an sphärischen Mikroemulsionen	32
3.1.5. Streuung an bikontinuierlichen Strukturen	34
3.1.6. Streuung an Polymeren	35
3.1.7. Streulängendichte-Korrelationsfunktion	36
3.2. Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie	37
3.2.1. Beschreibung der Dynamik von Mikroemulsionen	39
4. Phasendiagramm nicht-ionischer Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase	41
4.1. Experimentelle Details	41
4.2. Eigenschaften des Tensids	45
4.3. Untersuchung der W -Abhängigkeit der Tröpfchenphase	48
4.3.1. Reine Tensid-Mizelle ($W = 0$)	48
4.3.2. Inverse Mikroemulsionströpfchen	49
4.4. Untersuchung der Temperaturstabilität der Tröpfchenphase	56
4.5. Ergebnisse weiterer experimenteller Methoden	58
4.6. Vergleich mit AOT-Mikroemulsionen	61
4.7. Zusammenfassung	63

5. Struktur polymerbeladener nicht-ionischer und anionischer Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase	65
5.1. Experimentelle Details	65
5.2. Einfluss des Polymeren auf das Phasendiagramm	67
5.3. Kleinwinkelneutronenstreuung an polymerbeladenen Mikroemulsionen	68
5.4. Weiterentwicklung des Kugel-Schale-Modells	72
5.5. Diskussion der Modellparameter	74
5.5.1. Radius und Streulängendichte des Wasserkerns	74
5.5.2. Polydispersität und Interaktion des Polymeren mit der Tensidschicht	76
5.6. Zusammenfassung	78
6. Schalenfluktuationen polymerbeladener nicht-ionischer Mikroemulsionen	81
6.1. Experimentelle Details	82
6.2. Polymerfreie nicht-ionische Mikroemulsionen	83
6.2.1. Effektiver Diffusionskoeffizient	84
6.2.2. Doppelt-exponentieller Ansatz	87
6.2.3. Diskussion	92
6.3. Polymerbeladene nicht-ionische Mikroemulsionen	93
6.3.1. Kleine Mikroemulsionströpfchen	93
6.3.2. Große Mikroemulsionströpfchen	95
6.3.3. Diskussion	96
6.4. Zusammenfassung	98
7. Zusammenfassung	99
A. Verwendete Notation	103
B. Probenpräparation	105
Abbildungsverzeichnis	107
Tabellenverzeichnis	110

1 Einleitung

Mikroemulsionen sind ternäre Mischungen aus einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit, die durch ein Tensid stabilisiert werden. Während sie makroskopisch betrachtet transparent und isotrop sind, bilden Mikroemulsionen auf der Skala von einigen Nanometern Strukturen, in denen die polare und unpolare Komponente des Systems durch eine Tensid-Grenzschicht getrennt werden.

Abhängig von der Zusammensetzung des Systems - Komponenten und Komposition - sowie externer Parameter wie Temperatur und Druck kann ein Mikroemulsionssystem verschiedenste Mikrostrukturen ausbilden. In der vorliegenden Arbeit werden Systeme untersucht, die reverse Mizellen ausbilden. In dieser Mikrostruktur sind Wassertröpfchen mit einem Radius weniger Nanometer mithilfe des Tensides gelöst in einer Öl-Matrix.

Mikroemulsionen haben eine Reihe von praktischen Anwendungen: Als Beispiele seien hier Mikroemulsionen als Wirkstoffträger in Medikamenten [1], die Gewinnung vom Öl aus porösen Materialien [2] und die Verwendung von Mikroemulsionströpfchen als Reaktor für chemische Reaktionen [3] genannt.

Mikroemulsionen, die sphärische Strukturen ausbilden, können als Modellsysteme für die Untersuchung des Verhaltens von Polymeren an gekrümmten Tensid-Grenzflächen im Zustand einer weichen, räumlichen Beschränkung (*soft confinement*) dienen. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Polymeren zu Mikroemulsionen deren strukturelles und dynamisches Verhalten verändern kann. Abhängig von untersuchter Mikroemulsion und Polymeren wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Die Zugabe eines hydrophoben Polymeren zu einem Mikroemulsionssystem, das zu gleichen Teilen aus Wasser und Öl besteht, verkleinert beispielsweise den einphasigen Bereich im Phasendiagramm der Mikroemulsion und verschiebt die Phasengrenze zu höheren Temperaturen [4].

Studien mit dielektrischer Spektroskopie zeigten, dass das Polymer Polyethylenglycol (PEG) auf verschiedene Weise mit nicht-ionischen und anionischen Tensid in Mikroemulsionen wechselwirkt. Bei Leitfähigkeitsmessungen beobachtet man, dass die Zugabe von PEG zu einer Wasser/AOT/Octan-Mikroemulsion mit ausreichend großen Mizellen die Perkolationstemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei der Perkolationstemperatur bildet sich ein unendlicher Cluster von Mikroemulsionströpfchen, was zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Systems führt [5]. Dieser Effekt wird einer Adsorption des Polymeren an die Tensidschicht zugeschrieben [6]. In analogen Untersuchungen an einem Mikroemulsionssystem mit den nicht-ionischen Tensid C₁₂E₅ wurde dieser Effekt dagegen nicht beobachtet, so dass in diesem Fall davon ausgegangen wird, dass sich das PEG aufgrund sterischer Abstossung innerhalb des Tröpfchens und nicht an der Grenzschicht aufhält [7]. Eine theoretische Arbeit zur Wechselwirkung zwischen Polymeren und Tensiden unterstützt diese Ergebnisse [8].

Die Kenntnis des Aufenthaltsortes des Polymeren innerhalb des Tröpfchens scheint also ein entscheidender Punkt zu sein, um den Einfluss des Polymeren auf Struktur und Dynamik einer Mikroemulsion zu verstehen. In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss von PEG mit niedrigem Molekulargewicht auf Struktur und Dynamik von Mikroemulsionen mithilfe

von Streumethoden studiert werden. Durch den Vergleich der Struktur und der Dynamik von polymerfreien und polymerbeladenen Mikroemulsionen und den Vergleich dieser Systeme mit nicht-ionischem Tensid $C_{12}E_4$ und anionischem Tensid AOT wird untersucht, wo im Tröpfchen sich die dem Mikroemulsionssystem zugegebenen Polymerketten im Mittel befinden.

AOT-basierende Mikroemulsionen wurden bereits in zahlreichen Studien untersucht und ihr Phasenverhalten in Hinblick auf Temperatur, Tröpfchengröße und Konzentration erforscht [9–16]. Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeiten ist, dass AOT-Mikroemulsionen in einem sehr großen Bereich des Phasendiagramms inverse Mizellen ausbilden.

Mikroemulsionen, die auf nicht-ionischen Tensiden der Klasse C_iE_j basieren, wurden ebenfalls eingehend untersucht [17, 18]. Die Krümmung dieser Tenside ist stark von der Temperatur abhängig, so dass einem System durch Steuerung der Temperatur entweder eine Öl-in-Wasser- oder eine Wasser-in-Öl-Strukturen aufgeprägt werden kann [19]. Das Phasenverhalten verschiedener C_iE_j -basierter Mikroemulsionen ist zwar grundsätzlich ähnlich, allerdings können die Phasengrenzen abhängig von der Zusammensetzung des Systems verschoben sein [20]. Aus diesen Gründen ist es wichtig, zunächst das Phasendiagramm der in dieser Arbeit betrachteten Wasser/ $C_{12}E_4$ /Octan-Mikroemulsion zu untersuchen, um Bereiche zu finden, in denen eine stabile Tröpfchenphase existiert, bevor Untersuchungen mit Polymerbeladung durchgeführt werden können.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist daher

- Untersuchung des Phasendiagramms einer Wasser/ $C_{12}E_4$ /Octan-Mikroemulsion und Identifikation des Bereiches, in dem eine stabile Phase reverser Mizellen vorliegt.
- Untersuchung und Vergleich der Strukturen von Wasser/ $C_{12}E_4$ /Octan-Mikroemulsionen und AOT-Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase mit und ohne PEG-Beladung mithilfe von Kleinwinkelstreuung.
- Untersuchung und Vergleich der Schalendynamik von Wasser/ $C_{12}E_4$ /Octan-Mikroemulsionen mit und ohne PEG-Beladung mithilfe von Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie.
- aus den Messergebnissen Schlüsse bezüglich der Wechselwirkung zwischen PEG und Tensidschicht sowie des Aufenthaltsorts des PEG innerhalb der Mikroemulsion zu ziehen.

Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Die ersten beiden Kapitel geben einen Überblick über die Grundlagen der in den darauf folgenden Kapitel behandelten Themen. Kapitel 2 behandelt zum Verständnis von Mikroemulsionen und der grundlegenden Konzepte zunächst Tenside und deren Eigenschaften in binären Systemen. Darauf aufbauend werden ternäre Systeme und im Speziellen Mikroemulsionen eingeführt. Eine Übersicht über mögliches Verhalten eines Mikroemulsionssystems bei Zugabe eines Polymeren als vierte Komponente schließt das Kapitel ab.

-
- Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Erkenntnisse wurden hauptsächlich mithilfe von Streumethoden gewonnen. Kapitel 3 beschreibt die Funktionsweisen von Kleinwinkelstreuung, wobei auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung eingegangen wird, und Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie. In beiden Abschnitten werden einfache Modelle zur Beschreibung von Mikroemulsionssystemen gezeigt. Anpassungen dieser Modelle sowie experimentelle Details der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche werden in späteren Kapiteln an der entsprechenden Stelle besprochen.
 - Kapitel 4 präsentiert eine umfangreiche Studie des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen mit nicht-ionischem Tensid $C_{12}E_4$ mit Wasser als Minoritäts- und Octan als Majoritätsphase. Nach einer anfänglichen Untersuchung des reinen Tensides wird das Phasenverhalten der Mikroemulsion bei Veränderung der Mischungsparameter und der Temperatur untersucht. Eine Vorstellung weiterer experimenteller Befunde zum untersuchten System und ein Vergleich zu Mikroemulsionen mit anionischem Tensid AOT runden das Kapitel ab.
 - Mit der Frage nach der Struktur von Mikroemulsionssystemen bei Zugabe des Polymeren Polyethylenoxid beschäftigt sich Kapitel 5. Zunächst wird analog zum polymerfreien System eine Studie des Phasendiagramms vorgestellt. Vergleichende Kleinwinkelneutronenstreuungen an $C_{12}E_4$ - bzw. AOT-Mikroemulsionen mit PEG untersuchen, ob anhand der gewonnenen Daten eine Aussage über den Aufenthaltsort des Polymeren in der Mikroemulsion gemacht werden kann.
 - Nachdem bisher die Struktur der Mikroemulsionen untersucht wurde, widmet sich Kapitel 6 der Dynamik der Mikroemulsionen. Mithilfe von Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie wird die Schalenfluktuation der die Mikroemulsionströpfchen umschließenden Tensidschicht gemessen und durch vergleichende Experimente untersucht, welchen Einfluss eine Beladung der Tröpfchen mit PEG hat.
 - Kapitel 7 fasst die Ergebnisse der Arbeit unter dem Gesichtspunkt der anfangs gestellten Fragestellungen zusammen.
 - In den Anhängen finden sich die folgenden nützlichen Inhalte: Es wird eine Übersicht über die in der Arbeit verwendete Notation gegeben und die Präparation der Mikroemulsionsproben wird in der Form eines „Rezeptes“ erläutert.



2 Mikroemulsionen

Als Mikroemulsionen bezeichnet man ternäre Systeme aus einer polaren und einer unpolaren Substanz sowie eines Tensids, das zur Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen beiden Komponenten und zur Mischbarkeit dieser führt. Mikroemulsionen sind optisch transparente, isotrope und thermodynamisch stabile Flüssigkeiten, die auf der mikroskopischen Skala Domänen von polaren und unpolaren Komponenten getrennt durch das Tensid ausbilden. Die ausgebildeten mikroskopischen Strukturen sind abhängig vom Mischungsverhältnis der drei Komponenten sowie der Temperatur und können zahlreiche Ausprägungen annehmen: So wurden neben der in dieser Arbeit untersuchten Tröpfchenphase unter anderem auch Lamellen [21], bikontinuierliche [22, 23] und zylindrische Strukturen [24] beobachtet.

Da Tenside in Mikroemulsionen eine herausragende Rolle einnehmen, sollen im Folgenden zunächst Tenside allgemein beleuchtet werden. Danach werden Mikroemulsionen ausbildende ternäre Systeme betrachtet und schließlich wird auf die Möglichkeit der Beladung von Mikroemulsionen mit Polymeren eingegangen.

2.1 Tenside

Als Tenside werden Moleküle bezeichnet, die durch ihre amphiphile Struktur die Oberflächenspannungen von Grenzflächen herabsetzen, indem sie an diese Grenzflächen adsorbieren. Die treibende Kraft ist hierbei das Bestreben, die Freie Energie der Grenzfläche zu senken. Die englische Bezeichnung für Tensid, *surface active agent (surfactant)*, also Oberflächenaktiver Stoff, unterstreicht diese Funktion eines Tensids.

Tenside haben weitreichende Anwendungen, unter anderem als Reinigungs- und Waschmittel (Seife), als Emulgatoren in Lebensmitteln oder als Schaum- oder Netzmittel in der Brandbekämpfung [25], je nachdem, an welchen Grenzflächen sie adsorbieren. Es gibt vier verschiedene Grenzflächen, an die Tenside adsorbieren können,

1. die Fest-Gas-Grenzfläche,
2. die Fest-Flüssig-Grenzfläche,
3. die Flüssig-Gas-Grenzfläche und
4. die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zweier verschiedener Substanzen.

Letztere entspricht der Situation in den in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionen. Durch die Herabsetzung der Grenzflächenspannung wird eine Durchmischung zweier eigentlich nicht mischbarer Substanzen wie Wasser und Öl erreicht. Durch die Durchmischung wird eine enorme Grenzfläche geschaffen, so dass die Freie Energie des entstehenden Systems vor allem durch die Freie Energie der Grenzfläche bestimmt wird. Die Freie Energie ist definiert als

$$F = U - TS \quad (2.1)$$

mit der Energie U des betrachteten Systems, der Temperatur T und der Konfigurationsentropie S . Trennt ein Tensid beispielsweise zwei nicht mischbare Substanzen, so senkt dies auf der einen Seite die Energie des Systems U durch eine Reduzierung der Grenzflächenenergie. Auf der anderen Seite sinkt durch die größere Ordnung im System dessen Entropie. Das Wechselspiel dieser beiden Mechanismen auf die zu minimierende Freie Energie bestimmt das Phasenverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme und wird in den folgenden Abschnitten erneut aufgegriffen.

Im Folgenden sollen auf den chemischen Aufbau von Tensiden und die Beschreibung ihrer physikalischen Eigenschaften eingegangen werden. In Anschluß werden binäre Systeme aus Tensid und einem Lösungsmittel, sowie Tensid-Aggregation und Mizellbildung diskutiert.

2.1.1 Aufbau eines Tensidmoleküls

Ein Tensid ist ein amphiphiles Molekül: Es besitzt einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil. Während letzterer in der Regel aus Kohlenwasserstoffketten besteht, gibt es verschiedenste polare, hydrophile Kopfgruppen, anhand derer Tenside in folgende Klassen eingeteilt werden:

- nicht-ionische Tenside
- ionische Tenside
 - anionische Tenside
 - kationische Tenside
 - zwitterionische Tenside

Ionische Tenside besitzen eine funktionelle Gruppe als hydrophilen Kopf, die bei Einbringen in ein polares Lösungsmittel ein Ion in die polare Phase dissoziieren. Die Bezeichnung des Tensids leitet sich aus der Ladung des Tensidkopfes ab. So dissoziiert das anionische Tensid AOT ¹ beispielsweise ein Na^+ -Ion in die polare Phase, so dass der Tensidkopf negativ geladen ist.

Zur Veranschaulichung wird ein Tensidmolekül häufig mithilfe eines hydrophilen Köpfchens und eines hydrophoben Schwanzes skizziert (s. Abb. 2.1).

Chemische Komposition des Moleküls, sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkung zwischen Tensid und umgebendem Lösungsmittel führen zur dargestellten Molekülgeometrie. Diese Geometrie führt zu einer Krümmung der Schicht aus Tensidmolekülen an einer Grenzfläche und wird in Abschnitt 2.2.1 näher diskutiert.

¹ Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-bis-(-2-Ethylhexyl)-Esters

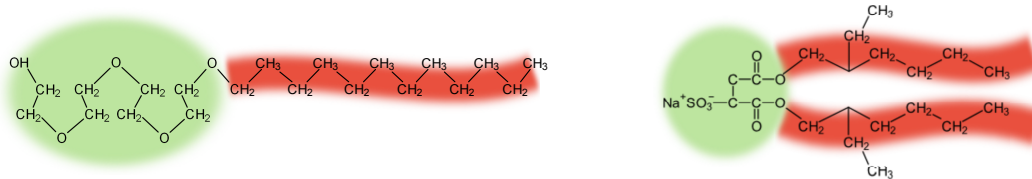


Abbildung 2.1.: Veranschaulichung der Struktur eines Tensidmoleküls anhand der Strukturen von $C_{12}E_4$ (links) und AOT (rechts). Grün kennzeichnet den hydrophilen, rot den hydrophoben Anteil des Tensidmoleküls. Ein Tensidmolekül kann sich bestehend aus hydrophilen Köpfchen und hydrophoben Schwanz vorgestellt werden.

2.1.2 Binäre Systeme

Werden Tensidmoleküle in ein Lösungsmittel gegeben, so adsorbieren diese an der Grenzfläche und senken die Grenzflächenspannung des Lösungsmittels. Ein Teil der Moleküle kann dabei im Lösungsmittel in Lösung gehen. Durch die Amphiphilität der Tensidmoleküle neigen diese dazu, ab einer kritischen Konzentration Aggregate auszubilden, in denen der das Lösungsmittel abstoßende Teil von jenem abgeschirmt wird. Die Struktur der Aggregate hängt von der Komposition der Lösung, Temperatur und der Geometrie des Tensidmoleküls ab.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch das Phasendiagramm eines binären Systems, das aus Wasser und einem nicht-ionischen Tensid besteht, in Abhängigkeit von Temperatur und Massenanteil des Tensids am System. Bei geringen Tensidanteilen liegen die Tensidmoleküle einzeln und nicht aggregiert in der Lösung vor. Diese Moleküle werden als Unimere bezeichnet². Überschreitet die Tensidkonzentration die kritische Mizell-Konzentration (cmc), so aggregieren die Tensidmoleküle zu Mizellen. In diesen wird die hydrophobe Alkylkette im Innern der Mizellen vom polaren Lösungsmittel separiert. Je nach Konzentration, Temperatur und Molekülgeometrie können sich sphärische oder zylindrische Mizellen ausbilden.

Erhöht man die Tensidkonzentration weiter, können flüssigkristalline Mesophasen, bestehend aus lamellaren Strukturen, entstehen. Auf der rechten Seite des Phasendiagramms ist die Tensidkonzentration so hoch, dass man eine Phaseninversion erreicht und inverse Mizellen vorliegen.

Bei hohen Temperaturen existiert in der Regel eine Mischungslücke, in der das binäre System in zwei Phasen entmischt. Dies ist auf die verringerte Löslichkeit nicht-ionischer Tenside in Wasser bei hohen Temperaturen aufgrund einer temperaturabhängigen Hydrophilität des Tensidkopfes zurückzuführen.

Eine einfache Möglichkeit der Vorhersage der Mizellstrukturen eines Tensides in Lösung ist die Betrachtung des Packungsparameters des Moleküls,

$$p = \frac{\nu}{a_T l} . \quad (2.2)$$

Hier ist ν das Volumen des hydrophoben Teils eines Tensidmoleküls, l dessen Länge und a_T die Fläche einer Kopfgruppe des Moleküls. Abhängig vom Wert des Packungsparameters bilden sich bevorzugt Mizellstrukturen aus, die in Abbildung 2.3 veranschaulicht werden.

² Häufig findet man in der Literatur auch die Bezeichnung Monomere, die in dieser Arbeit ausschließlich der Beschreibung von Polymeren vorbehalten bleibt.

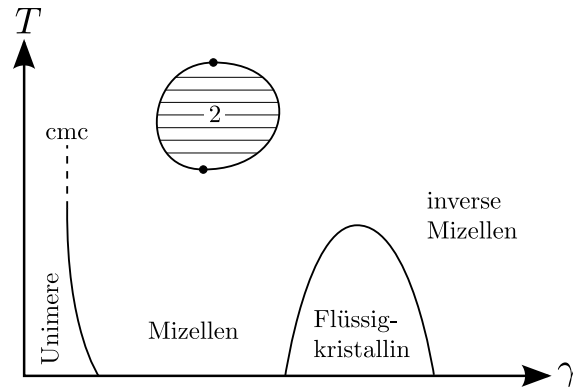


Abbildung 2.2.: Schematisches Phasendiagramm einer binären Wasser-Tensid-Mischung. γ ist der Massenanteil des Tensids. Abbildung basierend auf [26]

Kugel-mizelle	Zylinder-mizelle	Vesikel-morphologie	Lamellare Doppelschicht	Invertierte Mizelle
$p < 1/3$	$1/3 < p < 1/2$	$1/2 < p < 1$	$p \approx 1$	$p > 1$

Abbildung 2.3.: Mizellstrukturen in Abhängigkeit des Packungsparameters p (Gleichung (2.2)) [27]

Thermodynamik der Mizellbildung

Die Bildung von Aggregaten in einer Tensid-Lösung ist dann bevorzugt, wenn die Freie Energie des aggregierten Zustands geringer ist als die im nicht-aggregierten Zustand. Durch die Mizellbildung sinkt die Entropie der gelösten Tensid-Moleküle. Dieser Beitrag zur Freien Energie muss durch die Herabsetzung der hydrophoben Wechselwirkungsenergie überkompensiert werden, damit eine Mizellbildung erfolgt. Die Freie Energie pro Tensidmolekül im aggregierten Zustand mit n Tensidmolekülen im Aggregat beträgt [28, 29]

$$\left(\frac{F}{N}\right)_n = k_B T \frac{\Phi_n}{n} \ln \frac{\Phi_n}{n} + \epsilon_n. \quad (2.3)$$

N ist hier die Anzahl der Tensid-Moleküle, Φ_n der Volumenanteil der Aggregate mit n Tensidmolekülen und ϵ_n die Energie, die durch Abschirmung der hydrophoben Tensidteile gewonnen wird. Die gesamte Freie Energie pro Tensidmolekül ergibt sich, indem man über alle Aggregate mit unterschiedlichen Anzahlen an Tensidmolekülen n summiert,

$$\frac{F}{N} = \sum_n \left(\frac{F}{N} \right)_n. \quad (2.4)$$

Das betrachtete System befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn eine Änderung der Volumenanteile Φ_n die Freie Energie nicht ändert. Dies ist der Fall, wenn für alle n

$$\frac{d}{d\Phi_n} \left(\frac{F}{N} \right)_n = \frac{k_B T}{n} \ln \frac{\Phi_n}{n} + \epsilon_n = \mu \quad (2.5)$$

konstant ist. Daraus folgt dann mit dem chemischen Potential μ für den Volumenanteil

$$\Phi_n = n e^{\frac{n(\mu - \epsilon_n)}{k_B T}}. \quad (2.6)$$

Man kann sich wie folgt überlegen, dass es einen minimalen Wert für ϵ_n geben muss: Bei großen Aggregationszahlen ist die Fläche pro Tensid in der Mizelle so klein, dass repulsive Kräfte zwischen den Molekülen auftreten. Ist sie zu groß, wird die Oberfläche so groß, dass im Falle von Tensid in Wasser der hydrophobe Teil des Tensides nicht mehr effektiv abgeschirmt wird. Der einfachste Ansatz für ϵ_n ist

$$\epsilon_n = \epsilon_m + \Lambda(n - m)^2, \quad (2.7)$$

wobei bei Aggregationszahl m das Minimum ϵ_m der Energie auftritt. Setzt man diesen Ansatz in Gleichung (2.6) ein, so erhält man für die Volumenanteile eine Gauß-artige Verteilung,

$$\Phi_n = n \left(\frac{\phi_m}{m} e^{\frac{-m\Lambda(m-n)^2}{k_B T}} \right)^{n/m}, \quad (2.8)$$

mit einer Varianz in der Aggregationszahl

$$\langle |n - m|^2 \rangle = \frac{k_B T}{2m\Lambda}. \quad (2.9)$$

Ist Λ groß bzw. die Verteilung aufgrund eines tiefen Minimums sehr schmal, so kann man annehmen, dass vor allem Unimere und Mizellen mit m Tensidmolekülen vorliegen. Gleichung (2.6) wird dann

$$\Phi_m = m \left(\Phi_1 e^{\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}} \right) \quad (2.10)$$

mit $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_m$. Daraus folgt, dass unterhalb einer Unimerkonzentration

$$\Phi_C = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}} \quad (2.11)$$

der Anteil an Mizellen in der Lösung verschwindend gering ist. Erst oberhalb dieser Konzentration bilden sich Mizellen, während die Konzentration der Unimere annähernd konstant bleibt. Φ_C ist die kritische Mizellkonzentration, die in Abbildung 2.2 bezogen auf den Massenanteil eingeführt wurde. Sie beeinflusst ebenfalls das Phasenverhalten ternärer Systeme, das nun diskutiert werden soll.

2.2 Ternäre Systeme

Ternäre Systeme bestehend aus Tensid, polarer und unpolarer Komponente können, wie eingangs erwähnt, thermodynamisch stabile, optisch transparente Systeme ausbilden, die Mikroemulsionen.

Die ausgeprägten Strukturen sind dabei von der Zusammensetzung des Systems, sowie den thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur und Druck abhängig. Der Einfluss des Druckes ist dabei in den in dieser Arbeit untersuchten System gering [30], so dass er hier nicht weiter diskutiert wird.

Zur Beschreibung der Komposition eines ternären Systems werden zwei Parameter benötigt, um die Verhältnisse der drei Komponenten festzulegen. Zur Veranschaulichung des Phasenverhaltens des ternären System mithilfe von Gibbs-Phasendreiecken bieten sich der Massenanteil von Öl zur Gesamtmasse von Wasser und Öl,

$$\alpha = \frac{m_O}{m_W + m_O}, \quad (2.12)$$

sowie der Massenanteil des Tensids am gesamten System,

$$\gamma = \frac{m_T}{m_W + m_T + m_O}, \quad (2.13)$$

an. Für eine feste Temperatur kann man nun die Phasen eines Systems in ein gleichseitiges Dreieck eintragen, auf dessen Seiten die Massenanteile zwischen je zwei Komponenten des Systems aufgetragen sind. In den Ecken besteht das System komplett aus nur einer Komponente. Abbildung 2.4 zeigt drei solcher Phasendiagramm eines ternären Systems für unterschiedliche Temperaturen. α kann dort auf der Grundseite des Dreiecks und γ auf der Verbindungslinie zwischen dem entsprechenden Punkt auf der Grundseite und der oberen Spitze des Dreiecks abgelesen werden.

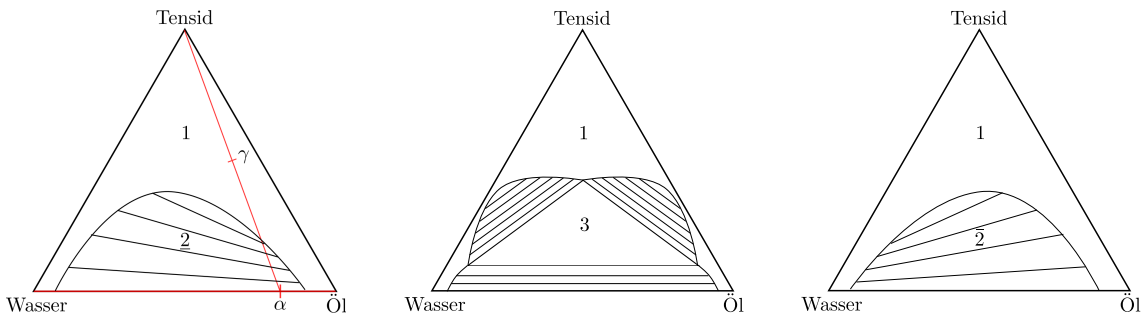


Abbildung 2.4.: Gibbs-Phasendiagramm eines ternären Systems bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperaturen steigen von links nach rechts. Die roten Linien veranschaulichen die Konstruktion von α und γ .

In Abbildung 2.4 ist schematisch das Verhalten einer nicht-ionischen Mikroemulsion dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen gibt es im Tensid-armen Bereich des Phasendreiecks einen zweiphasigen Bereich, in dem das System in eine Tensid-reiche Öl-in-Wasser-Mikroemulsion und eine Überschuss-Phase an Öl entmischt. Diese Phase wird als 2-Phase bezeichnet.

Bei hohen Temperaturen findet man ebenfalls einen großen zweiphasigen Bereich. Hier entmischt das System jedoch in eine Tensid-reiche Wasser-in-Öl-Mikroemulsion und eine Überschuss-Phase an Wasser. Diese Phase wird als $\bar{2}$ -Phase bezeichnet. An diesem Verhalten lässt sich erkennen, dass das Tensid bei geringeren Temperaturen zur unpolaren Komponente und bei höheren Temperaturen zur polaren Komponente hin gekrümmt sein muss. Auf die Temperatur-abhängige Tensidkrümmung als Hauptverantwortliche für die unterschiedlichen Mikrostrukturen des ternären Systems wird später in Abschnitt 2.2.1 eingegangen.

Präpariert man das System mit einer mittleren Temperatur zwischen den beiden bisher betrachteten Temperaturen, so stellt sich die Situation im mittleren der drei Phasendiagramme in Abbildung 2.4 ein. Hier tritt neben den ein- und zweiphasigen Bereichen auch noch ein Bereich auf, in der das System in drei Phasen entmischt. In solchen Systemen existiert eine Tensid-reiche Mikroemulsionsphase zwischen einer Wasser-Überschussphase und einer Öl-Überschussphase.

Erhöht man in allen drei Fällen den Tensid-Anteil des Systems, so erreicht man einen einphasigen Bereich, in dem polare und unpolare Komponente mithilfe des Tensides vollständig ineinander gelöst sind. Abbildung 2.5 zeigt den Schnitt durch Gibbs-Phasendiagramme bei konstantem $\alpha = 0,5$ und variierender Temperatur und Tensidanteil γ . Die Phasengrenzen ähneln den Konturen eines Fisches, weshalb diese Auftragung in der Literatur häufig als *fish plot* bezeichnet wird.

Bei Tensidkonzentrationen kleiner als γ_0 liegen Wasser und Öl separiert voneinander vor. In beiden Phasen sind Tensid-Unimere gelöst. Oberhalb von γ_0 bildet sich unterhalb von T_l die $\underline{2}$ -Phase aus. Wird die Temperatur erhöht, so geht das System in den dreiphasigen Zustand über. Die Öl-Überschuss-Phase wird kleiner, während die Wasser-Überschuss-Phase wächst. Oberhalb T_u ist die Öl-Überschuss-Phase verschwunden und das System befindet sich im $\bar{2}$ -Zustand.

Wie bereits erwähnt, ist dieses Verhalten auf eine Änderung der Tensidkrümmung zurückzuführen. Während ein nicht-ionisches Tensid bei niedrigeren Temperaturen zum Öl hin gekrümmt ist, so ist es bei höheren Temperaturen zum Wasser hingekrümmt. Die Tensidkrümmung ändert sich kontinuierlich mit der Temperaturänderung, so dass bei einer Temperaturerhöhung von T_l nach T_u das Tensid eine Temperatur durchlaufen muss, bei der es zu keiner der beiden Komponenten gekrümmt ist. Diese Temperatur bezeichnet man als Phaseninversionstemperatur und ist in der Abbildung als \tilde{T} bezeichnet.

Erhöht man die Tensidkonzentration γ und hält die Temperatur bei \tilde{T} , so erreicht man einen Punkt, an dem die obere und untere Grenze des Drei-Phasen-Körpers wieder zusammenlaufen. Recht davon liegt der einphasige Mikroemulsions-Bereich, in dem Wasser und Öl durch das Tensid komplett ineinander gelöst sind. Der mit diesem Punkt verknüpfte Massenanteil des Tensids, $\tilde{\gamma}$, ist der minimale Massenanteil, der benötigt wird, um Wasser und Öl zu mischen. Er ist ein Maß für die Effizienz des Tensides und hängt bei nicht ionischen Tensiden der Klasse C_iE_j von Länge der Ethylenoxid- und Alkylgruppe und dem Wasser zu Öl-Zuhhältnis α ab [31].

Im einphasigen Bereich können sich verschiedene Mikrostrukturen ausbilden. Abbildung 2.6 skizziert diese für eine symmetrische Mikroemulsion, d.h. die Volumenanteile von Wasser und Öl sind gleich. Bei Temperaturen um die Phaseninversionstemperatur bilden sich aufgrund der verschwindenden Tensidkrümmung bevorzugt bikontinuierliche Strukturen aus. Diese können bei Erhöhung des Tensidanteils in eine lamellare Phase übergehen. Wird die Temperatur zu den Phasengrenzen zur $\underline{2}$ - bzw. $\bar{2}$ -Phase verringert bzw. erhöht, so bilden

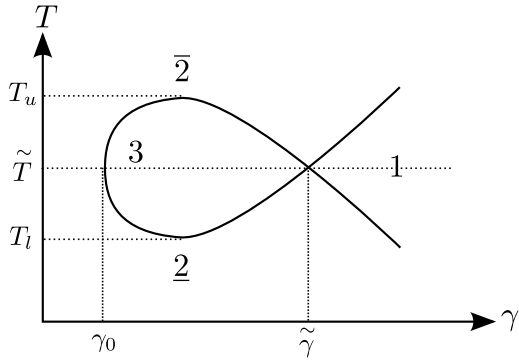


Abbildung 2.5.: Phasendiagramm einer symmetrischen Wasser-Öl-Mischung unter Zugabe von Tensid („Fischplot“)

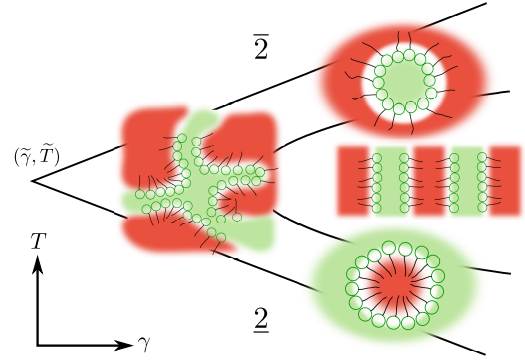


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Mikrostrukturen einer ternären Mikroemulsion

sich tröpfchenförmige Mikrostrukturen, die Zylinder- oder Kugelform haben können. Man spricht in diesem Fall von geschwollenen Mizellen, wenn Öl-Tröpfchen in Wasser, und von inversen geschwollenen Mizellen, wenn Wasser-Tröpfchen in Öl vorliegen.

In der vorliegenden Arbeit werden im wesentlichen sphärische inverse geschwollene Mizellen untersucht. In diesem Fall liegen Wassertröpfchen umschlossen von einer Tensidmembran in Öl vor. Die umgebene unpolare Flüssigkeit wird als Matrix oder Majoritätskomponente bezeichnet, während Wasser die Minoritätskomponente darstellt.

Zur anschaulichen Interpretation der Mischungsverhältnisse der Mikroemulsion wird alternativ zur α, γ -Parametrisierung das molare Verhältnis zwischen polarer Komponente, N_W , und Tensid, N_T ,

$$W = \frac{N_W}{N_T}, \quad (2.14)$$

sowie das Volumenanteil der Tröpfchen am Gesamtsystem,

$$\Phi = \frac{V_W + V_T}{V_W + V_T + V_O}, \quad (2.15)$$

angegeben. Der Radius des Wasserkerns eines Mikroemulsionströpfchen, r_C ist linear mit W verknüpft [32, 33]. Dies wird anhand geometrischer Überlegungen deutlich: Die Oberfläche eines Mikroemulsionströpfchens besteht aus N Tensidmolekülen, die an der Grenzfläche pro Moleküle eine Fläche a_T einnehmen. Für die Oberfläche gilt also:

$$4\pi r_C^2 = N a_T \quad (2.16)$$

Ferner besteht das Volumen eines Tröpfchens aus $W \cdot N$ Wassermolekülen mit einem Volumen $v_W = M/(\rho N_A) \approx 30 \text{ \AA}^3$ pro Molekül. Damit ist das Volumen eines Tröpfchens

$$\frac{4}{3}\pi r_C^3 = W N v_W. \quad (2.17)$$

Der Radius eines Mikroemulsionströpfchen ergibt sich nun zu

$$r_C = 3 \frac{\nu_W}{a_T} \cdot W. \quad (2.18)$$

In der Literatur findet man vorstehende Gleichung häufig mit einem weiteren Summanden, $3 \frac{\nu_T}{a_T}$. ν_T ist in diesem Fall das Volumen des Tensidkopfes, der sich im Tröpfchen befindet. Der Summand ist notwendig, wenn die verwendete experimentelle Methode zur Messung der Tröpfchenradien den Tensidkopf nicht von der eingeschlossenen Flüssigkeit unterscheiden kann.

2.2.1 Tensidkrümmung

Von herausragender Bedeutung für das Phasenverhalten einer Mikroemulsion ist die Krümmung des Tensidfilms, der die polare und unpolare Komponente trennt. Man definiert auf der Grenzfläche zwei senkrecht zueinander stehende Krümmungen c_1 und c_2 , die mit den entsprechenden Krümmungsradien über $r_i = c_i^{-1}$ verknüpft sind. Es ist Konvention, dass $c_i < 0$, wenn das Tensid zur polaren Komponente gekrümmt ist, und $c_i > 0$ bei einer Krümmung zur unpolaren Komponente. Abbildung 2.7 skizziert die beiden Krümmungen einer Tensidschicht.

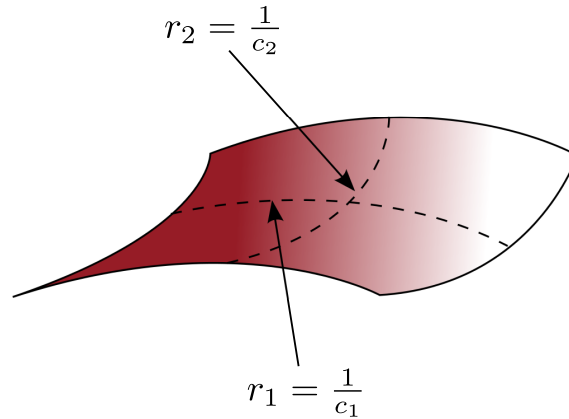


Abbildung 2.7.: Krümmung einer Tensidschicht

Man definiert die mittlere Krümmung eines Tensidfilms als

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2), \quad (2.19)$$

sowie die Gaußsche Krümmung eines Films als

$$K = c_1 c_2. \quad (2.20)$$

Auf letztere wird in Abschnitt 2.2.2 eingegangen. Die mittlere Krümmung H gibt an, ob die entstehenden Strukturen Öl oder Wasser einschließen. Ersteres geschieht bei einer mittleren Krümmung $H > 0$, letzteres bei einer mittleren Krümmung $H < 0$. Bei verschwindender

mittlerer Krümmung werden sich bevorzugt bikontinuierliche oder lamellare Strukturen ausbilden.

Die mittlere Krümmung eines nicht-ionischen Tensides ist stark temperaturabhängig. Dies manifestiert sich in den im vorherigen Kapitel diskutierten Phasendiagrammen der Mikroemulsionen. Die mittlere Tensidkrümmung wurde für verschiedene Systeme mithilfe von Streumethoden bestimmt und sinkt sigmoidal mit der Temperatur, wobei der Bereich um die Phaseninversionstemperatur in sehr guter Näherung linear beschrieben werden kann [17,34].

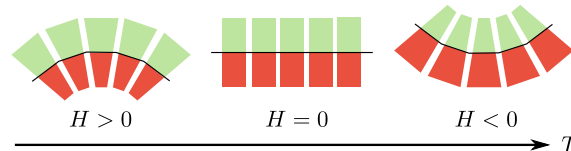


Abbildung 2.8.: Mittlere Krümmung einer Tensidschicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 2.8 veranschaulicht das Verhalten der mittleren Krümmung in Abhängigkeit der Temperatur. Für nicht-ionische Tenside der Klasse C_iE_j kann das temperaturabhängige Verhalten damit erklärt werden, dass bei tieferen Temperaturen der hydrophile Teil des Moleküls größer ist als der hydrophobe. Mit steigender Temperatur schrumpft der hydrophile Teil aufgrund von Dehydrierung, während die Alkylkette aufgrund steigender Anzahl an Kettenkonformationen und dem Eindringen von Öl-Molekülen wächst [35].

Andere Tenside wie beispielsweise das anionische Tensid AOT zeigen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der mittleren Tensidkrümmung. Hier ist diese hauptsächlich durch die Geometrie des Tensidmoleküls vorgegeben.

Neben der Variation der Temperatur ist es noch über weitere Mechanismen möglich, die mittlere Krümmung einer Tensidschicht zu manipulieren. Neben Einflüssen der polaren und unpolaren Komponente und dem Salzgehalt der Wasserphase, kann durch Hinzugabe eines Kotensides, beispielsweise eines weiteren amphiphilen Moleküls, die Grenzflächen-Zusammensetzung und damit die mittlere Krümmung verändert werden. Es ist möglich, bei konstanter Temperatur durch Variation des Kotensid-Anteils Phasendiagramme zu erhalten, die den im vorhergehenden Abschnitt diskutierten analog sind. Dabei nimmt der Kotensid-Anteil die Rolle der Temperatur ein [36].

2.2.2 Thermodynamik sphärischer Mikroemulsionströpfchen

Bei der Beschreibung von Mikroemulsionen sind folgende Effekte von besonderer Relevanz [37], die unterschiedlich großen Anteil an der Gesamtenergie des betrachteten Systems haben.

Zunächst ist der Energieunterschied zwischen Tensid-Molekülen an der Grenzfläche zwischen zwei Medien und Unimeren, die einzeln in den Medien gelöst sind, zu nennen. Der Anteil der Tensidmoleküle an der Öl/Wasser-Grenzfläche hängt von dieser Energiedifferenz ab. Die Unimerlöslichkeit wurde in Abschnitt 2.1.2 diskutiert. Ihr Einfluss auf die (α, γ) - bzw. (W, Φ) -Parametrisierung soll am Ende dieses Abschnitts besprochen werden.

Die Adsorption der Tensidmoleküle an der Grenzfläche zwischen polarer und unpolarer Komponente führt zu einem weiteren Effekt: Durch die Anwesenheit der Tensidmoleküle wird die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl verringert. Dies führt zu einer Herabsetzung

der Grenzflächenenergie zwischen beiden Medien. Es gibt dabei eine optimale Fläche pro Tensidmolekül an der Grenzfläche a_T . Dies ergibt sich aus dem Zusammenspiel zweier Mechanismen: Ist a_T sehr groß, so ist die Grenzflächenenergie zwischen beiden Medien groß und die Grenzfläche wird kleiner werden. Ist dagegen a_T sehr klein sind sich die Tensidmoleküle derart nahe, so dass repulsive Kräfte zwischen ihnen den Abstand und damit die Fläche pro Tensidmolekül erhöhen werden.

Die Minimierung der Energie eines Tensidfilms durch Variation seiner Krümmung ist hauptverantwortlich für Größe und Form der sich in einer Mikroemulsion ausbildenden Strukturen. Sie soll im folgenden diskutiert werden.

Energie einer Tensidmembran

Entwickelt man die Energiedichte einer fast planaren Tensidschicht nach der Krümmung dieser Schicht, so erhält man

$$\frac{E}{A} = \alpha_1 + \alpha_2 c_1 + \alpha_3 c_2 + \alpha_4 c_1^2 + \alpha_5 c_2^2 + \alpha_6 c_1 c_2 + \dots \quad (2.21)$$

Hier sind c_1 und c_2 die in Abbildung 2.7 definierten Krümmungen der Tensidschicht und α_i die Entwicklungskoeffizienten. Da es in der Tensidschicht keine ausgeprägte Richtung gibt, ist $\alpha_2 = \alpha_3$ und $\alpha_4 = \alpha_5$. Umsortieren der Gleichung und Umbenennen der Variablen führt zur sogenannten Helfrich-Energie einer Tensidschicht [38, 39],

$$E = \int dA \left(\sigma + 2\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \right), \quad (2.22)$$

mit der bereits eingeführten mittleren Tensidkrümmung H und der Gauß-Krümmung K . σ ist die Grenzflächenspannung, κ die Biegesteifigkeit und $\bar{\kappa}$ der Gaußmodul.

Ausführung des Integrals für ein sphärisches Mikroemulsionströpfchen ergibt die Energie eines Tröpfchens. Sie besteht aus drei Komponenten,

1. der Grenzflächenenergie zwischen polarer und unpolarer Komponente des Tröpfchens,

$$E_1 = \int \sigma dA.$$

Sie steht für die Energie einer Schaffung der Grenzfläche, beispielsweise durch Streckung.

2. der Abweichung der Tröpfchenkrümmung von der vom Tensid bevorzugten, spontanen Krümmung c_0 ,

$$E_2 = \int 2\kappa(H - c_0)^2 dA.$$

Die Biegesteifigkeit κ ist ein Maß dafür, wie sehr die Tensidschicht von der bevorzugten, einheitlichen Tensidkrümmung abweichen kann. Für große κ werden homogene und monodisperse Tröpfchen erwartet, während für kleine κ die Tröpfchen heterogen und polydispers sein können. Die Biegesteifigkeit muss positiv sein, damit sich ein stabiler Tensidfilm ausbildet [40].

3. dem Integral über die Gauß-Krümmung,

$$E_3 = \int \bar{\kappa} K dA.$$

Ist der Gaußmodul $\bar{\kappa}$ positiv sind Strukturen mit Sätteln bevorzugt. Ein negativer Gaußmodul führt zur Bildung geschlossener Strukturen und damit Tröpfchen. Das Integral kann mithilfe des Gauß-Bonnet-Theorems mit der Euler-Charakteristik χ der Oberfläche verknüpft werden. Diese hängt nur von der Topologie der Oberfläche ab und berechnet sich mittels

$$\chi = 2(n - g), \quad (2.23)$$

wobei n die Anzahl der betrachteten Objekte und g die Anzahl möglicher „Griffe“ ist. Für eine Kugel ist beispielsweise $\chi = 2$ ($n = 1$, $g = 0$) und für einen Torus $\chi = 0$ ($n = 1$, $g = 1$). Für Tröpfchen gilt demnach

$$E_3 = 2\pi\chi\bar{\kappa} = 4\pi\bar{\kappa}. \quad (2.24)$$

Einen konstanten Gaußmodul vorausgesetzt, ist das Integral über die Gauß-Krümmung K damit konstant und spielt bei der Änderung eines einzelnen Tröpfchenradius keine Rolle. Für ein Ensemble aus N Tröpfchen muss jedoch die Freie Energie aller Tröpfchen minimiert werden, so dass dieser Beitrag zu einer Vergrößerung der Tröpfchenradien durch Verringerung der Tröpfchenanzahl führt [40].

Optimale Tröpfchengröße

Geht man davon aus, dass in einem System kugelförmige Strukturen vorliegen, so gilt für deren Krümmungen $c_1 = c_2 = c$ und Gleichung 2.22 vereinfacht sich in Kombination mit der Gleichung für die mittlere Krümmung (2.19) zu

$$F = \int dA \left(\sigma + 2\kappa(c - c_0)^2 + \bar{\kappa}c^2 \right). \quad (2.25)$$

Kolloidale Dispersionen sind stabil, wenn die Grenzflächenenergie in etwa der thermischen Energie entspricht [35]:

$$\sigma\xi^2 \approx k_B T \quad (2.26)$$

Hier ist ξ die charakteristische Größe eines Kolloidteilchens. In Mikroemulsionströpfchen ist $\xi \approx r$ und mit $c = \frac{1}{r}$ folgt für die freie Energie

$$F = \int dA \left(\frac{k_B T}{r^2} + 2\kappa\left(\frac{1}{r} - c_0\right)^2 + \bar{\kappa}\frac{1}{r^2} \right). \quad (2.27)$$

Zur Berechnung des bevorzugten Tröpfchenradius muss die freie Energie minimiert werden,

$$\frac{dF}{dr} = 16\pi\kappa c_0 r - 16\pi\kappa c_0 \stackrel{!}{=} 0, \quad (2.28)$$

so dass man für den Tröpfchenradius

$$r = -\frac{1}{c_0} \quad (2.29)$$

erhält. Der bevorzugte Radius eines Tröpfchen ist demnach das Inverse der spontanen Tensidkrümmung. Liegen in einem System keine Einschränkungen bezüglich der Komposition der Tröpfchen vor, da beispielsweise eine Überschuss-Phase an Wasser vorhanden ist, so nehmen die Tröpfchen diesen Radius ein.

Stabilität der Tröpfchenphase

Wie soeben gezeigt, gibt die Tensidkrümmung einen optimalen Tröpfchenradius vor. In einem Mikroemulsionssystem wird der Radius, den ein Tröpfchen einnehmen kann, allerdings durch die Komposition der Mikroemulsion beschränkt.

Mit der Oberfläche eines Wasserkerns $A_W = 4\pi r_C^2$ lässt sich das Volumen der Tensidschicht pro Tröpfchen abschätzen mit

$$\frac{V_T}{N} \approx \delta A_W \quad (2.30)$$

und der effektiven Ausdehnung δ der Tensidschicht sowie der Anzahl N aller Tröpfchen. Teilt man Volumen aller Wasserkerns durch das Gesamtvolumen der Tensidschicht, erhält man einen von den Volumenanteilen der Komponenten abhängigen Radius r_C der Tröpfchen:

$$r_C = 3\delta \frac{\Phi_W}{\Phi_T} \quad (2.31)$$

Davon ausgehend, dass die polare Komponente im Tröpfchen inkompressibel ist, beschränkt er den möglichen Tröpfchenradius eines Mikroemulsionssystems nach unten. Gibt die spontane Tensidkrümmung einen kleineren Radius als r_C vor, so kann das System diesen nur einnehmen, indem überschüssiges Wasser aus dem Tröpfchen gedrückt wird. Das System entmischt in eine Mikroemulsionsphase und eine Überschuss-Phase Wasser. Die Grenzlinie zwischen einphasigem und zweiphasigen Bereich, wie sie auch in Abbildung 2.5 gezeigt wurde, bezeichnet man als Emulgierungs-Versagens-Grenze (*emulsification failure boundary, efb*).

Mizellbildung

Zur Beschreibung der Thermodynamik der Bildung von geschwollenen Mizellen muss man analog zur Mizellbildung im binären Fall vorgehen, die in Abschnitt 2.1.2 diskutiert wurde. Dafür wird die Änderung der Freien Energie bei der Aggregation betrachtet, unter Berücksichtigung, dass zwei Komponenten (Wasser und Tensid) in einer Ölmatrix vorliegen. Es sollen im folgenden zwei Ansätze vorgestellt werden, die die Mizellbildung und die Polydispersität der Mizellen erklären.

Tovstun et al. [37] fassen die Komposition einer geschwollenen Mizelle als zweidimensionale Zufallsvariable auf, deren Komponenten (i, j) die Anzahlen von Wasser- und Tensidmolekülen sind. Ausgehend von den chemischen Potentialen μ_w , μ_T , $\mu^0(i, j)$ von Wasser, Tensid und einer Mizelle mit i Wasser- und j Tensidmolekülen ist die Konzentration von Mizellen einer bestimmten Komposition gegeben durch:

$$\Phi_{ij} = \exp \left(\frac{i\mu_w + j\mu_T - \mu^0(i, j)}{k_B T} \right) \quad (2.32)$$

Davon ausgehend, dass die Verteilung einer Normalverteilung folgt, die ein scharfes Maximum bei der wahrscheinlichsten Konzentration hat, wird die relative Standardabweichung der Komposition $w = i/j$ in Abhängigkeit von W berechnet,

$$\left(\frac{\sigma_w}{w} \right)^2 = \frac{k_B T}{j_0 W^2 \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W} \right)}. \quad (2.33)$$

j_0 ist die wahrscheinlichste Tensid-Aggregationszahl. Die Variation des chemischen Potentials der Wassermoleküle kann über den Dampfdruck von Wasser experimentell bestimmt werden [41]. Die im Rahmen dieses Modells berechnete relative Standardabweichung der Mizellkomposition von AOT-Mikroemulsionen steigt für sinkende W . Die relative Standardabweichung der Wasserkernradien wird davon jedoch kaum beeinflusst.

Bergström [40] berechnet die Größen-Verteilungsfunktion ausgehend von der Helfrich-Energie und der Änderung der Mischungsentropie für ein Mikroemulsionssystem mit Überschuss-Phase. Für den mittleren Tröpfchenradius erhält der Autor

$$\langle R \rangle = \left(1 + \frac{\bar{\kappa} + \kappa_S}{2\kappa} \right) \frac{1}{c_0 f(y)} \quad (2.34)$$

mit

$$f(y) = \frac{\sqrt{\pi y} e^y (2y + 1) (+\operatorname{erf} \sqrt{y}) + 2y}{\sqrt{\pi y} e^y (2y + 3) (1 + \operatorname{erf} \sqrt{y}) + 2y + 2} \quad (2.35)$$

und

$$y = \frac{16\pi\kappa^2 c_0^2}{\sigma_P k_B T} = \frac{4\pi}{k_B T} (2\kappa + \bar{\kappa} + \kappa_S). \quad (2.36)$$

σ_P ist die Grenzflächenspannung einer strikt planaren Grenzfläche zwischen polarer und unpolarer Komponente. Die rechte Seite der Gleichung erhält man mit Hilfe einer Umformung

der Tröpfchengrößenverteilung. $\kappa_S = \kappa_S(y)$ ist mit der für die Mizellbildung unvorteilhafte Senkung der Entropie verknüpft und ist von der gleichen Größenordnung wie die Tensidmoduln κ und $\bar{\kappa}$. Die Polydispersität der Tröpfchenradien,

$$\frac{\sigma_R}{\langle R \rangle} = \sqrt{\frac{1}{6y} + \frac{2}{6y+9} - \frac{4}{(2y+3)^2}}, \quad (2.37)$$

steigt, wenn die Biegesteifigkeit sinkt. Sie sinkt bei kleiner werdendem Radius.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle für die Mizellbildung und die daraus resultierenden Tröpfchenradien gehen von zwei verschiedenen Ansätzen aus: Während im ersten Fall das chemische Potenzial der Mizellbildung betrachtet und eine Polydispersität bezogen auf die Komposition berechnet wird, wird im zweiten Fall die Helfrich-Energie und damit die mechanischen Eigenschaften der Tensidschicht berücksichtigt, die zu einer Polydispersität der Radien führt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die experimentell bestimmte Polydispersität aus beiden Ansätzen zusammensetzt.

Fluktuationen der Tröpfchen

Ausgehend von der Helfrich-Energie (2.22) kann man Fluktuationen der Tensidmembran modellieren, indem der Radius eines Tröpfchens raumwinkelabhängig aufgefasst wird und Störungen um den mittleren Radius $\langle R \rangle$ nach sphärischen Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\Omega)$ entwickelt werden,

$$R(\Omega) = \langle R \rangle \left(1 + \sum_{l,m} u_{lm} Y_l^m(\Omega) \right) \equiv \langle R \rangle (1 + g(\Omega)). \quad (2.38)$$

Ω bezeichnet hier den Raumwinkel und u_{lm} die dimensionslose Amplitude der Störung. Die Helfrich-Energie lässt sich dann als

$$H = 4\kappa \int d\Omega \left[\left(1 - \frac{\langle R \rangle}{R_S} \right)^2 (1 + g\tilde{g}) + \tilde{g}(\tilde{g} - 2g) + \left(\frac{\langle R \rangle}{R_S} \right) g^2 \right] \quad (2.39)$$

schreiben [42]. R_S ist der spontane Radius der Tensidmembran und $\tilde{g} = \frac{1}{2} \hat{L}^2 g$. \hat{L}^2 ist hier der winkelabhängige Teil des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten multipliziert mit -1 .

Unter der Annahme, dass das Volumen des Tröpfchens bei den Fluktuationen erhalten bleibt und die Differenz zwischen Oberfläche des fluktuierenden Tröpfchens und einer idealen Kugel des gleichen Volumens („Überschuss-Fläche“) eine Konstante aufgrund der vom Tensid vorgegebenen Grenzfläche ist, kann man zeigen, dass sich die Freie Energie des Tröpfchens als Summe der Freien Energie im nicht fluktuierenden Fall und einer durch die Fluktuation verursachten Korrektur schreiben lässt:

$$F = F_0 + \sum_{l,m} |a_{lm}|^2 \Delta F_l \quad (2.40)$$

Unter Berücksichtigung des Äquipartitionstheorems ist für ein Ensemble von Tröpfchen die mittlere Amplitude durch

$$\langle |a_{lm}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa} \left[(l+2)(l-1) \left(l(l+1) - 6 + 4 \frac{\langle R \rangle}{R_S} + \frac{3k_B T}{4\pi\kappa} h(\Phi) \right) \right]^{-1} \quad (2.41)$$

gegeben [43]. $h(\Phi)$ ist die Mischungsentropie pro Tröpfchen. Interessant für die Betrachtung der Mikroemulsionsdynamik sind die Moden $l = 0$ und $l = 2$. Die Mode $l = 1$ entspricht der Translation der Massenschwerpunkte und wird daher ausgeschlossen, die Amplituden höherer Moden sind sehr klein und werden vernachlässigt [42]. Die Mode $l = 0$ entspricht einer „Atembewegung“ des Tröpfchens und damit deren Polydispersität. Der Fall $l = 2$ beschreibt ein erdnussartiges Einschnüren des Tröpfchens. Beide Moden sind in Abbildung 2.9 veranschaulicht.

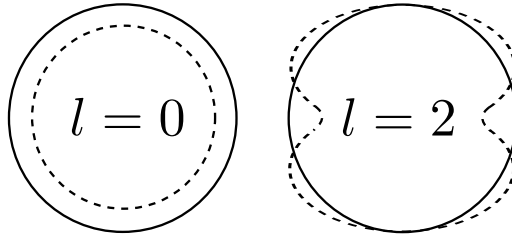


Abbildung 2.9.: Hauptsächlich zur Dynamik betragende Schwingungsmoden der Tensidschale von Mikroemulsionströpfchen

Unimer-Löslichkeit in der Matrix

Ein Teil des Tensides eines Systems befindet sich nicht an den Wasser/Öl-Grenzflächen und beteiligt sich nicht an der Bildung der Mikrostrukturen, sondern ist in den polaren und unpolaren Komponenten als Unimer gelöst. Die Unimer-Löslichkeit wurde für verschiedene Mikroemulsionssysteme mit nicht-ionischem Tensid experimentell bestimmt [31]. Für Tenside wie das in dieser Arbeit untersuchte C₁₂E₄ beträgt der Anteil der in der Wasserphase gelösten Unimere, $\gamma_{U,W} < 0,001$ und kann vernachlässigt werden [35,44]. Der Anteil in der Öl-Phase,

$$\gamma_{U,O} = \frac{m_U}{m_O + m_U} \quad (2.42)$$

mit der Masse der Unimere m_U , liegt in Octan bei der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} jedoch bei ca. 1% [31]. Der tatsächliche Massenanteil an Tensid, der zur Mikrostrukturbildung beiträgt, lässt sich mit

$$\gamma_i = \gamma - \frac{m_O}{m_W + m_T + m_O} \cdot \frac{\gamma_{U,O}}{1 - \gamma_{U,O}} \quad (2.43)$$

berechnen [35]. Er ist kleiner, als der eingewogene Massenanteil des Tensids einer Probe. Dementsprechend müssen bei einer hohen Unimerlöslichkeit die Parameter W und Φ korrigiert werden, wenn sie mit Längen der sich in den Proben ausbildenden Strukturen verknüpft werden sollen.

2.3 Polymere in Mikroemulsionen

Häufig werden Mikroemulsionssysteme mit weiteren Komponenten beladen. So werden beispielsweise in der Pharmazie mithilfe von Mikroemulsionen wässrige Lösungen fettlöslicher Wirkstoffe hergestellt [1] oder in der Synthese von Polymeren oder Nanopartikeln Mikroemulsionen als Mikroreaktoren verwendet, um Partikelgrößen zu beeinflussen oder die Reaktionskinetik zu steuern [45]. Die Hinzugabe von Polymeren zu Mikroemulsionen dient ausserdem der Manipulation ihrer Rheologie [46].

Da in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Polymeren auf die Struktur von Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase sowie die Eigenschaften der Tensidschicht untersucht werden, sollen im Folgenden einige Grundlagen zu Polymeren diskutiert werden. Darauf folgt eine Vorstellung einiger experimenteller Befunde aus der Literatur zu Mikroemulsionssystemen, die mit Polymeren versehen wurden.

2.3.1 Grundlagen: Polymere

Polymere sind langkettige Moleküle, die sich aus vielen wiederholenden, kovalent gebundenen Einheiten aufbauen. Das kleinste sich wiederholende Element wird als Monomer bezeichnet. Anhand der Anzahl der beteiligten chemisch verschiedener Monomere an einem Polymer unterscheidet man zwischen Homopolymeren (nur ein konstituierendes Monomer) oder Copolymeren (mindestens zwei chemisch verschiedene Monomere sind im Molekül vorhanden).

Das einfachste vorstellbare Polymer ist Polyethylen, welches aus N CH_2 -Einheiten aufgebaut ist. N bezeichnet man als Polymerisationsgrad. Für sehr kleine Polymerisationsgrade spricht man von sogenannten Oligomeren und im Falle der CH_2 -Monomere erhielte man so ein Alkan. Während sich Oligomere mit einem kleinen Polymerisationsgrad in ihren Eigenschaften von denen mit einem leicht anderen Polymerisationsgrad stark unterscheiden können, ist dies für große Polymerisationsgrade nicht mehr der Fall. Man kann die Grenze zwischen Oligomeren und Polymeren daher so definieren, dass sich die Eigenschaften eines Polymeren nicht ändern, wenn ein weiteres Monomer an die Kette gebunden wird.

Eng mit dem Polymerisationsgrad verknüpft ist die Molekularmasse eines Polymeren. Dieses ist jedoch in der Regel aufgrund der Mechanismen der Polymersynthese mehr oder weniger breit verteilt. Man definiert daher folgende Molmassen, nämlich das Zahlenmittel,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \int M p(M) dM, \quad (2.44)$$

sowie das Gewichtsmittel,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\int M^2 p(M) dM}{\int M p(M) dM}. \quad (2.45)$$

M_i sind die Molmassen der einzelnen Ketten, n_i deren Anzahl, für die $n = \sum n_i$ gilt, und $p(M)$ ist die Verteilungsfunktion der Molmassen.

Den Quotienten aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel bezeichnet man als Polydispersität eines Polymers. Sie gibt an, wie breit verteilt die Molmassen einer Polymerprobe sind.

Die Konformation eines Polymermoleküls in der Schmelze oder in Lösung kann man mit Hilfe des Modells einer Gaußschen Kette [47] beschreiben. Unterteilt man ein Polymer in ausreichend große Kettensegmente, so kann man den Pfad entlang der Kettensegmente einer Kette als Zufallsweg („*random walk*“) modellieren. Dies führt zu einer im Mittel geknäulten Polymerkonformation. Die mittlere Ausdehnung eines solchen Polymerknäuls ist verknüpft mit dem Trägheitsradius,

$$r_G^2 = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N (\vec{r}_k - \vec{r}_s)^2 \right\rangle. \quad (2.46)$$

Hier ist \vec{r}_s der Schwerpunkt einer Kette und mit $\langle \dots \rangle$ ist das Ensemblemittel über alle Polymerkonformationen gemeint. Der Trägheitsradius ist der mittlere Abstand der einzelnen Monomere zum Schwerpunkt des Knäuls. Er kann über Streumethoden gemessen werden und ist proportional zu \sqrt{N} .

Der End-zu-End-Abstand r_{EE} einer linearen Polymerkette ist der mittlere Abstand der beiden äußeren Monomer-Einheiten im Molekül. Er ist mit dem Trägheitsradius über $r_G = \frac{1}{\sqrt{6}} r_{EE}$ verknüpft.

Das Modell einer Gaußschen Kette vernachlässigt, dass bei einem Zufallsweg sich die Polymerkette nicht selbst schneiden darf. Lässt man die Polymerkette statt dessen einen selbstvermeidenden Zufallsweg zurücklegen, so führt dies dazu, dass das resultierende Polymerknäul im Vergleich zum Gaußschen Knäul aufquellt. Für den Trägheitsradius gilt dann

$$r_G \propto N^\nu, \quad (2.47)$$

wobei von *Flory* $\nu = 3/5$ abgeschätzt wurde [47]. Berücksichtigt man außerdem Wechselwirkungen des Polymeren mit dem umgebenden Lösungsmittel, die je nach Lösungsmittel und Temperatur repulsiv oder attraktiv sein können, kann man drei verschiedene Szenarien beobachten [28]:

- Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist attraktiv. Die Kette quellt auf und man spricht von einem guten Lösungsmittel.
- Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist repulsiv und kompensiert die attraktive innermolekulare Wechselwirkung aufgrund des selbstvermeidenden Zufallspfads. In diesem Fall verhält sich das Polymerknäul wie eine Gaußsche Kette und man bezeichnet das Lösungsmittel als θ -Lösungsmittel.
- Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist repulsiv und überkompensiert die attraktive innermolekulare Wechselwirkung aufgrund des selbstvermeidenden Zufallspfads. Dies führt dazu, dass das Polymerknäul zu einem kompakten Objekt kollabiert. Man spricht in diesem Fall von einem schlechten Lösungsmittel.

2.3.2 Homopolymere

Werden Homopolymere in ein Mikroemulsionssystem eingebracht, lassen sich unterschiedliche Effekte beobachten, je nachdem in welcher Komponente das Polymer löslich und wie groß der Trägheitsradius des Polymeren ist. Allgemein lässt sich feststellen, dass Polymere häufig dann gut in Mikroemulsionen löslich sind, wenn die Größe der Domäne, in der sie gelöst werden sollen, größer als die Ausdehnung des Makromoleküls ist. Beispielsweise lassen sich öllösliche als auch wasserlösliche Polymere nur dann in der bikontinuierlichen Phase einer nicht-ionischen $C_{12}E_5$ -Mikroemulsion lösen, wenn die entsprechende Domänengröße der Mikroemulsion größer als der End-zu-End-Abstand der eingebrachten Polymere ist [48].

Da in der folgenden Arbeit die Tröpfchenphase von Mikroemulsionen untersucht wird, sind die folgenden Situationen denkbar:

- Das Polymer ist löslich in der Minoritätsphase und befindet sich innerhalb der Tröpfchen.
- Das Polymer ist löslich in der Majoritätsphase und befindet sich außerhalb der Tröpfchen.

Das Polymer kann dabei von innen oder außen an die Tensidschicht adsorbieren. Ob diese Situationen in einem System eintritt, hängt dabei insbesondere davon ab, wie das Polymer mit dem Tensid wechselwirkt:

- Es gibt eine attraktive Wechselwirkung zwischen Tensid und Polymer. Polyethylenglycol adsorbiert beispielsweise an AOT-Schichten, da Ethylenglycol, AOT und Wasser hoch stabile Komplexe mittels Wasserstoffbrückenbindungen bilden [49].
- Tensid und Polymer wirken repulsiv aufeinander. Dies wird beispielsweise bei Polyethylenglycol und nicht-ionischen Tensiden der Klasse C_iE_j beobachtet. Die Wechselwirkung zwischen Tensidschicht und Polymer sind rein sterischer Natur [7].

Im Folgenden werden einige Befunde von mit Homopolymeren versehenen Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase vorgestellt.

Homopolymere im Tröpfchen

Polymere mit geringer Molekularmasse, deren Trägheitsradius kleiner ist als der Tröpfchenradius einer Mikroemulsion, verändern die Struktur der Mikroemulsion nicht [7, 50]. Ist der Trägheitsradius größer, so wurde eine Vergrößerung der Tröpfchenradien und deren Polydispersität aufgrund des osmotischen Drucks in den Tröpfchen [51] und die Deformierung der Tröpfchen zu prolaten Ellipsoiden beobachtet [52]. Weiterhin wurde in einem anionischen Mikroemulsionssystem eine vernetzte Tröpfchenphase gefunden [7]. Modifiziert man die Endgruppen eines wasserlöslichen Polymeren, so dass diese wasserunlöslich sind, kann ebenfalls eine Deformation zu ellipsoiden Tröpfchen verursacht werden [53].

Wipf et al. [6] untersuchten Wasser/AOT/Decan-Mikroemulsionen in der w/o-Tröpfchenphase unter Zugabe von Polyethylenglycol. Über Messungen der Leitfähigkeit wurde die vom Tröpfchenradius abhängige Perkolationstemperatur bestimmt, bei der sich ein über

die Probe ausgedehntes Tröpfchencluster ausbildet. Es wurde ein Zusammenhang zwischen Tröpfchenradius, Perkolationstemperatur und Biegesteifigkeit des Tensids hergestellt. Es wird ein Anstieg der Perkolationstemperatur mit der Polymerkonzentration beobachtet, die proportional zum Logarithmus der Polymerkonzentration in den Tröpfchen steigt. Dies wird mit der Adsorption des Polymers an die Tensidschicht erklärt. Die Sättigung des Anstiegs tritt ein, wenn die komplette Wasser-Tensid-Grenzfläche vom Polymeren besetzt ist. Weiterhin wird beobachtet, dass die Leitfähigkeit der Mikroemulsionen unter Zugabe von PEG zunimmt, da die Ionenbeweglichkeit in der Schale erhöht wird.

Meier et al. [7] führten ähnliche Experimente an einem Mikroemulsionssystem mit dem nicht-ionischen Tensid C₁₂E₅ durch. Die Perkolationstemperatur und damit die Biegesteifigkeit ändert sich bei Zugabe von Polyethylenoxid nicht. Es wird daher darauf geschlossen, dass sich das Polymer aufgrund sterischer Abstoßung in der Kernmitte aufhält.

Homopolymere in der Matrix

Für mesoskopische Partikel, die in einer Polymerlösung gelöst sind, wird eine Verarmungswechselwirkung vorhergesagt, die zu einer Attraktivität der Partikel untereinander führt [54]. Die Stärke der Verarmungswechselwirkung ist stark vom Größenverhältnis der Partikel zu den gelösten Polymerknäulen abhängig [28]. Beobachtet wurde dieser Effekt sowohl in regulären geschwollenen C₁₂E₅-Mizellen mithilfe von dynamischer Lichtstreuung [55] als auch in inversen geschwollenen AOT-Mizellen [56]. Weiterhin kann die Zugabe von Polyethylenglycol zu einer nicht-ionischen o/w-Mikroemulsion die Temperatur des Phasenübergangs zwischen Tröpfchen und 2-Phase senken, da durch den osmotischen Druck des Polymeren die spontane Krümmung des Tensids verringert wird [57]. Abhängig vom Molekulgewicht des Polymeren wurde zusätzlich ein Übergang von sphärischen Tröpfchen zu zylindrischen Mizellen beobachtet [58].

Die Endgruppen der verwendeten Polymeren beeinflussen ebenfalls das Verhalten von Mikroemulsionen. Wird PEG mit hydrophoben Endgruppen versehen, so kann man bei regulären C₁₀E₄ Tröpfchen eine Vernetzung jeweils zweier Tröpfchen beobachten [59].

2.3.3 Blockcopolymere

Blockcopolymere sind Copolymere, deren Monomere nicht statistisch, sondern in Blöcken mit gleichen Monomeren aneinander gebunden sind. Dadurch ist es möglich, die Wechselwirkung der einzelnen Blöcke mit dem umgebenden Lösungsmittel und dem Tensid zu manipulieren. Es ergibt sich dadurch eine selektive Löslichkeit der Blöcke in den Komponenten der Mikroemulsion bzw. eine selektive Adsorption am Tensid. Je nach Blocklänge und Monomeren im Copolymer ist es so möglich, Mikroemulsionströpfchen zu vernetzen oder zu dekorieren. Mikroemulsionen können ein transientes Netzwerk mit Triblockcopolymeren verknüpfter Tröpfchen bilden [60]. Abbildung 2.10 skizziert diese beiden Situationen.

Einer besonderen Rolle kommen Diblockcopolymere zu, die durch ihren chemischen Aufbau amphiphil sind. Sie können eine Tensidmembran dekorieren und dadurch die mechanischen Eigenschaften der Tensidschicht verändern. Man beobachtet häufig eine Steigerung der Effizienz des Tensids, da Diblockcopolymere als Cotensid wirken können. Der dafür verantwortliche *Boosting-Effekt* soll nun kurz diskutiert werden.

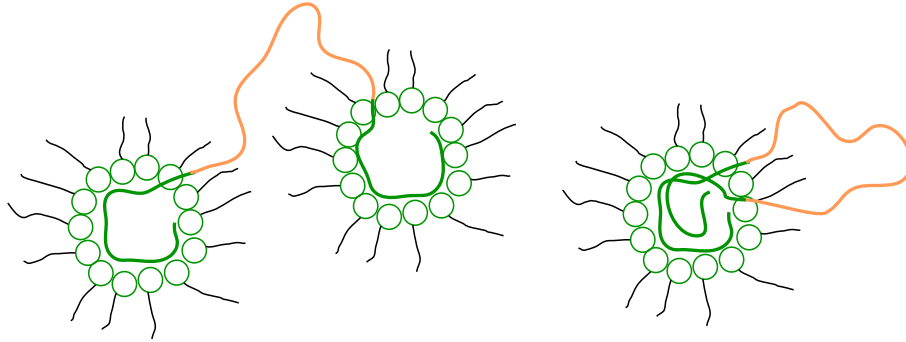


Abbildung 2.10.: Mikroemulsionströpfchen mit Blockcopolymer. Links ist der Fall einer Vernetzung, rechts der Fall einer Dekoration dargestellt.

Boosting-Effekt

Gibt man einem ternären System aus polarer und unpolarer Komponente sowie Tensid ein amphihiles Diblockcopolymer hinzu, so steigt die Effizienz des Tensides deutlich [61]. *Jakobs et al.* [62] berichten erstmals von diesem Effekt und beobachten eine um den Faktor 24 höhere Effizienz des nicht-ionischen Tensids $C_{10}E_4$ in einer symmetrischen Wasser-Decan-Mikroemulsion. Durch die geringere minimale Tensidmenge zum Erreichen des einphasigen Bereichs ist es möglich, größere Strukturen in der Mikroemulsion zu erzeugen. Dabei wird die Strukturbildung vom ternären System und den Eigenschaften des Tensids dominiert: In guter Näherung werden weder die Domänengröße in bikontinuierlichen Mikroemulsionen noch die Phaseninversionstemperatur durch die Zugabe des Diblockcopolymers beeinflusst. Das amphiphile Polymer wird in der Tensidschicht verankert und erhöht die Biegesteifigkeit der Membran. Die Änderung der Biegesteifigkeit beläuft sich auf [63]:

$$\frac{\Delta\kappa}{k_B T} = \frac{1}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2} \right) \sigma_p \left(r_{dw}^2 + r_{do}^2 \right). \quad (2.48)$$

σ_p ist hier die Pfropfdichte des Polymers in der Membran und r_{dw} und r_{do} die End-zu-End-Abstände des polaren bzw. unpolaren Blocks des Polymers.

Byelov et al. [63] untersuchten außerdem das Verhalten des Systems, wenn statt eines Diblockcopolymeren dessen beide Blöcke als Homopolymer hinzugegeben werden. Es zeigt sich, dass sich ein dem Boosting-Effekt komplementärer Effekt einstellt, die Effizienz des Tensids sinkt („Anti-Boosting-Effekt“). Beide Effekte überlagern sich bei der Herstellung von Systemen mit Diblockcopolymer und den entsprechenden Homopolymeren, so dass beispielsweise die Viskosität einer Mikroemulsion bei gleichbleibender Tensid-Effizienz eingestellt werden kann.



3 Statische und dynamische Streumethoden zur Untersuchung weicher Materie

Zur Untersuchung der Struktur und der Dynamik weicher Materie wie der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Mikroemulsionen bieten sich Streumethoden an. Bei diesen Methoden wechselwirkt eine elektromagnetische oder Teilchen-Welle mit der zu untersuchenden Probe. Über die Messung des Impuls- und Energieübertrags auf die Welle lässt sich auf strukturelle bzw. dynamische Eigenschaften der Probe schließen.

Für verschiedene Messvorhaben existieren verschiedene Verwirklichungen eines Streuexperimentes, die sich in Art und Wellenlänge der verwendeten Strahlung und Messprinzip unterscheiden, um auf unterschiedliche Probeneigenschaften sensitiv zu sein. Kleinwinkelstreuemethoden untersuchen Strukturen in der Größenordnung der Wellenlänge des Experimentes. Röntgenstrahlung oder thermische Neutronen eignen sich daher, um Strukturinformationen auf der Nanometerskala zu erhalten. Es bietet sich an, Röntgen- und Neutronenstrahlung komplementär zu verwenden, da erstere auf die Elektronendichte und letztere auf die Atomkerne in der Probe und so auf einen unterschiedlichen Kontrast in der Probe sensitiv ist. Aufgrund der größeren Wellenlänge eignet sich Laser-Licht bei statischer Streuung nur zu Strukturuntersuchung entsprechend größerer Teilchen. Misst man jedoch sehr genau die Korrelationsfunktion des gestreuten Lichtes, so lässt sich die Translations- und Rotationsdiffusion von Nano-Teilchen untersuchen. Diese Methode bezeichnet man als dynamische Lichtstreuung oder Photonen-Korrelationsspektroskopie.

Weitere Informationen über die Dynamik einer Probe lassen sich bei Streuexperimenten über die Messung des Energieübertrags der Probe auf die wechselwirkende Welle bzw. das wechselwirkende Teilchen erfahren. Verschiedene Experimente erlauben die Messung unterschiedlicher Energiebereiche und Längenskalen in der Probe. Die in dieser Arbeit verwendete Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie ist in der Lage, durch die Messung der Energiedifferenz der einzelnen wechselwirkenden Neutronen die Dynamik von Deformationen der Tensidmembran von Mikroemulsionströpfchen zu untersuchen.

Das Kapitel widmet sich zunächst allgemein der Kleinwinkelstreuung, um dann auf die Besonderheiten der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) einzugehen. Methoden und Strategien zur Beschreibung und Auswertung von Kleinwinkelstreuendaten werden vorgestellt. Im zweiten Abschnitt wird die Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie vorgestellt.

3.1 Kleinwinkelstreuung

Im Folgenden soll die Streuung einer Welle an Materie betrachtet werden. Für die Theorie ist es dabei zunächst unerheblich, welche Art von Welle mit dem Streuer wechselwirkt. Die Spezialfälle der Röntgen- und Neutronenstreuung werden später in diesem Abschnitt erläutert.

Eine Welle falle auf ein Streuvolumen und werde dort durch Wechselwirkung mit den im Volumen vorhandenen Streuzentren um einen Streuwinkel 2θ gestreut. Die einfallende und gestreute Welle haben den Wellenvektor $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$ bzw. $\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda'}$ mit der Wellenlänge λ der Welle. Geht man von elastischer Streuung aus, so gilt $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Abbildung 3.1 veranschaulicht die Situation.

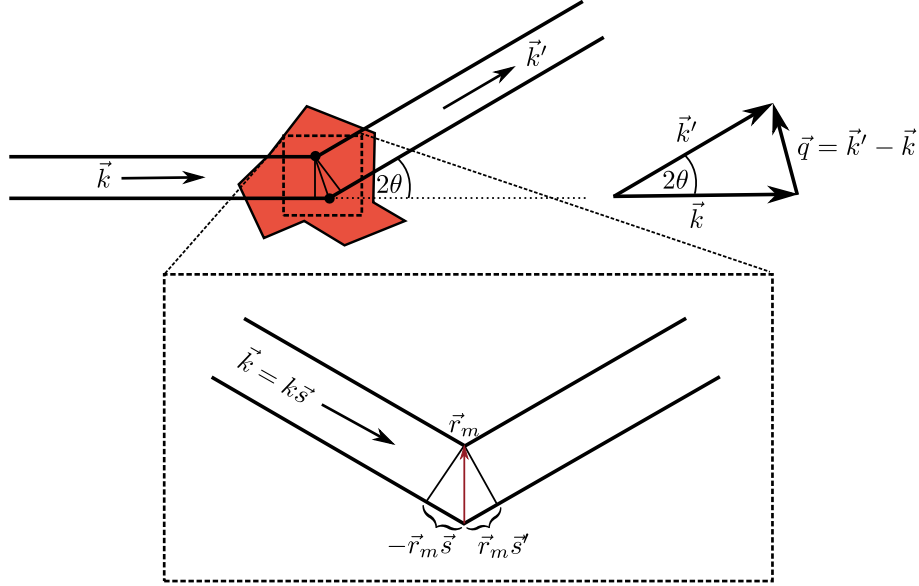


Abbildung 3.1.: Streugeometrie

Man definiert die Streuvektor

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}, \quad (3.1)$$

für den im elastischen Fall gilt:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.2)$$

Für die Phasenverschiebung der unteren Welle zur oberen Welle in der Skizze gilt

$$\phi = (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{r}_m = \vec{q} \vec{r}_m. \quad (3.3)$$

Im Fernfeld (der Detektorabstand ist sehr viel größer als die Ausdehnung der Probe) ergibt sich die resultierende Amplitude durch phasenrichtiges Aufsummieren der gestreuten Wellen:

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0}{R} \sum_m b_m e^{i(\omega t + \phi_m)} \quad (3.4)$$

$$= \frac{A_0}{R} e^{i\omega t} \sum_m b_m e^{i\phi_m} \quad (3.5)$$

$$= \frac{A_0}{R} e^{i\omega t} \sum_m b_m e^{i\vec{q} \vec{r}_m} \quad (3.6)$$

b_m ist ein Faktor, der die Effizienz der Streuung angibt und als Streulänge bezeichnet wird. Der Faktor vor der Summe wird im Folgenden weggelassen. Im Kontinuumslimit geht die Summe in ein Integral über,

$$A(\vec{q}) \propto \int \varrho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}, \quad (3.7)$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Streulängendichte der in der Probe befindlichen Streuzentren ist. Die resultierende Amplitude der gestreuten Welle ist also die Fouriertransformierte dieser Funktion. Die Streulängendichte kann aufgeteilt werden in die Streulängendichte eines einzelnen streuenden Partikels, die gefaltet wird mit der Paarkorrelationsfunktion, die die Korrelationen der einzelnen Partikel untereinander beschreibt:

$$\varrho(\vec{r}) = \varrho_{\text{Partikel}}(\vec{r}) \otimes G(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Der Faltungssatz liefert für die gestreute Amplitude

$$A(\vec{q}) \propto F(\vec{q}) s(\vec{q}), \quad (3.9)$$

wobei der Formfaktor $F(\vec{q})$ die Fouriertransformierte von $\rho_{\text{Partikel}}(\vec{r})$ und $s(\vec{q})$ die Fouriertransformierte von $G(\vec{r})$ ist. Die im Experiment gemessene Intensität ist das Betragsquadrat der komplexen Streuamplituden,

$$I(q) = |A(q) \cdot A^*(q)|^2 \propto F(\vec{q})^2 S(\vec{q}) \quad (3.10)$$

$S(\vec{q})$ wird als Strukturfaktor bezeichnet. Durch das Betragsquadrat geht die komplexe Phase verloren. Es ist daher nicht möglich, aus der gemessenen Intensität die der Streuung zugrunde liegende Streulängendichte rückzutransformieren. Insbesondere besagt das *Babinet'sche Prinzip* aus, dass das Streuverhalten zweier komplementärer Streulängendichten identisch ist.

Es ist häufig sinnvoll, Streuung aus einer weiteren Perspektive zu betrachten. Mit der Intensität der einfallenden Welle I_0 kann man den differentiellen Streuquerschnitt als

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{I(q)}{I_0} \quad (3.11)$$

definieren. Er gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen (im Falle elektromagnetischer Wellen das mit ihr verknüpfte Photon) in eine bestimmte Richtung in einen Einheitsraumwinkel Ω gestreut wird.

Im Folgenden sollen nun die differentiellen Streuquerschnitte im Falle der Röntgen- und Neutronenstreuung besprochen werden.

3.1.1 Röntgenstreuung

Röntgenstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 10^{-8} m und 10^{-11} m. Elektromagnetische Strahlung kann mit geladenen Teilchen wechselwirken. Daher ist Röntgenstreuung auf die Elektronendichte einer Probe sensitiv, da Röntgenstrahlung ein Elektronen zu schwingen veranlasst. Diese Schwingungen sind wiederum Ausgangspunkt elektromagnetischer Strahlung, der gestreuten Welle.

Röntgenstrahlung, die mithilfe von Röntgenröhren erzeugt wird, ist unpolarisiert. Der Streuquerschnitt für Streuung an einem einzelnen Elektron lässt sich mit der *Thomson-Gleichung*

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \equiv b_e^2 \quad (3.12)$$

beschreiben. Im Kleinwinkel-Bereich ist die Streulänge des Elektrons b_e in guter Näherung konstant und entspricht dem klassischen Elektronenradius, $r_e = e^2/mc^2$ mit der Elektronenladung e , Elektronenmasse m und der Lichtgeschwindigkeit c .

Bei der oben erläuterten Streuung von Röntgenstrahlung an Elektronen bleibt die Phasenbeziehung zwischen einfallendem und gestreuten Strahl erhalten. Die Streuung ist kohärent. Dies ist notwendig, damit die beschriebenen Interferenzeffekte auftreten können. Neben der kohärenten Streuung kann jedoch auch inkohärente Streuung auftreten, wenn ein Röntgenphoton mit einem Elektron inelastisch stößt. Der Beitrag dieser *Compton-modifizierten Streuung* ist jedoch im Kleinwinkel-Bereich vernachlässigbar.

Die Streulängendichte, auf die ein Röntgenstreu-Experiment im Kleinwinkel-Bereich sensitiv ist, ist damit die Anzahl der Elektronen im untersuchten Streuvolumen. Die Kleinwinkelröntgenstreuung misst also das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Elektronendichteverteilung einer Probe.

3.1.2 Neutronenstreuung

Der Streuquerschnitt bei Streuung eines Neutrons an einem einzigen Atomkern,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = b^2, \quad (3.13)$$

ist von der Streulänge des Kerns b abhängig. Im Unterschied zur Röntgenstreuung ist die Streulänge winkelunabhängig. Sie hängt dagegen aber vom Spinzustand des Systems aus Kern und Neutron ab. Während für einen Kern mit Spin 0 es nur eine Streulänge b gibt, gibt es im Falle eines Kerns mit von Null verschiedenem Spin i zwei verschiedene Streulängen b^+ und b^- , je nachdem ob der Spinzustand des Systems aus Kern und Neutron $i + 1/2$ oder $i - 1/2$ beträgt.

Betrachtet man die Streuung mehrerer gleicher Atome mit von Null verschiedenem Spin muss berücksichtigt werden, dass b^+ und b^- statistisch verteilt auftreten. Ausgehend von Gleichung (3.6) folgt für den Streuquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \sum_{j,k} \langle b_j b_k \rangle e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)}. \quad (3.14)$$

Den Mittelwert der Streulängen $\langle b_j b_k \rangle$ kann man als

$$\langle b_j b_k \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{jk} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (3.15)$$

umschreiben [64]. Damit ist der Streuquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \langle b \rangle^2 \sum_{j,k} e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} + N (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2). \quad (3.16)$$

Man erkennt, dass aufgrund der statistischen Verteilung der Streulängendichten ein zweiter, winkelunabhängiger Term zum Streuquerschnitt beiträgt, der keinerlei Informationen über die Struktur der Probe trägt. Aus diesem Grund nennt man

$$b_{coh} = \langle b \rangle \quad (3.17)$$

die kohärenten Streulänge und

$$b_{inc} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} \quad (3.18)$$

die inkohärente Streulänge eines Kerns. Die Streulängen verschiedener Kerne hängen nicht systematisch von der Ordnungszahl ab. Dadurch ist es möglich, Neutronenstreu-Experimente komplementär zu Röntgenstreu-Untersuchungen durchzuführen, da durch das unterschiedliche Verhalten der Streulängen die Experimente auf unterschiedliche Kontraste sensitiv sind.

Besondere Erwähnung muss hier finden, dass die Streulängen von Wasserstoff- und Deuterium-Kernen $b_{coh} = -0,374 \cdot 10^{-12}$ cm bzw. $b_{coh} = 0,667 \cdot 10^{-12}$ cm sind und sich damit deutlich unterscheiden. Der Austausch von Wasserstoff durch Deuterium ist eine Möglichkeit, den Streulängendichte-Kontrast einer Probe zu manipulieren, ohne in guter Näherung die chemischen Eigenschaften einer Probe zu verändern. Auf diese Weise ist es möglich, mit Neutronenstreuung Strukturen zu untersuchen, die beispielsweise in der Röntgenstreuung durch einen zu geringen Kontrast in der Elektronendichte nicht sichtbar wären.

3.1.3 Experimentelle Auflösung

Wird bei einem Streuexperiment die Intensität bei einem Streuvektor detektiert, so werden auch Beiträge von Streuvektoren um diesen herum detektiert. Dies liegt daran, dass in einem Experiment anders als in der theoretischen Herleitung die Kollimation endlich und der gestreute Strahl nicht komplett monochromatisch ist, sowie der Detektor nur eine begrenzte räumliche Auflösung besitzt. Diese Effekte tragen zur Auflösungsfunktion $R(q, \langle q \rangle)$ eines Experiments bei. $\langle q \rangle$ ist hier der mittlere Streuvektor, bei dem das Experiment durchgeführt wird. Für die resultierende Intensität gilt [65]:

$$I_{res}(\langle q \rangle) = \int R(q, \langle q \rangle) I(q) dq \quad (3.19)$$

Üblicherweise wird zur Beschreibung der Auflösungsfunktion eine Gauß-Funktion verwendet. Zur Beschreibung der bei einem Streuexperiment erhaltenen Messdaten werden die im folgenden erläuterten Modellfunktionen mit Hilfe der oben stehenden Gleichung und einer Gauß-Funktion verschmiert, deren Breite die experimentelle Auflösung beschreibt.

3.1.4 Modelle zur Beschreibung von Streuung an sphärischen Mikroemulsionen

Die in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionen bilden eine Tröpfchenstruktur, bestehend aus Wasserkern und Tensidschale aus. Die einfachste Möglichkeit, die Streuung eines solchen Objektes zu beschreiben, ist das Tröpfchen zunächst als einfache Kugel zu modellieren. Wegen der Kugelsymmetrie kann die Streulängendichte eindimensional ausgedrückt werden:

$$\varrho(r) = \begin{cases} \varrho_W & \text{für } r \leq r_C \\ \varrho_O & \text{für } r > r_C \end{cases} \quad (3.20)$$

r_C ist hier der Radius der Tröpfchen und ϱ_W bzw. ϱ_O die Streulängendichte von Wasser bzw. Öl. Ausführen des Integrals (3.7) führt zu [66]

$$A(q) = \nu_C(\varrho_W - \varrho_O) \frac{3(\sin qr_C - qr_C \cos qr_C)}{(qr_C)^3} \quad (3.21)$$

mit dem Volumen $\nu_C = \frac{4}{3}\pi r_C^3$ der Kugel. Dieser Formfaktor eignet sich zur Beschreibung von Mikroemulsionen, wenn zwischen Wasserkern und hydrophilem Teil des Tensides bzw. Ölmatrix und hydrophoben Teil des Tensides kein großer Kontrast in der Streulänge besteht. Dies ist bei den in dieser Arbeit untersuchten nicht-ionischen Mikroemulsionen in der Röntgenkleinwinkelstreuung der Fall.

Ist die Streulängendichte der Tensidschale deutlich verschieden von den Streulängendichten von polarer und nicht-polarer Komponente, so tritt ein weiterer Interferenzbeitrag in der Streuintensität auf. Dies ist beispielsweise bei Röntgenstreuung an anionischen Mikroemulsionen mit AOT oder in der Kleinwinkelneutronenstreuung der Fall. Das Streulängendichteprofil eines solchen Kugel-Schale-Teilchens lässt sich ausdrücken als:

$$\varrho(r) = \begin{cases} \varrho_W & \text{für } r \leq r_C \\ \varrho_T & \text{für } r_C \leq r < r_C + d \\ \varrho_O & \text{für } r > r_C + d \end{cases} \quad (3.22)$$

ϱ_T und d sind hier Streulängendichte und Dicke der Tensidschicht. Durch Fouriertransformation erhält man den Kugel-Schale-Formfaktor,

$$A(q) = \frac{3\nu_C(\varrho_W - \varrho_T)j_1(qr_C)}{qr_C} + \frac{3\nu_{C+T}(\varrho_T - \varrho_O)j_1(q(r_C + d))}{q(r_C + d)}. \quad (3.23)$$

$j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$ ist die sphärische Besselfunktion 1. Ordnung und $\nu_{C+T} = \frac{4}{3}\pi(r_C + d)^3$ das Volumen von Kugel und Schale.

Die Tröpfchen in einer Mikroemulsion sind in der Regel nicht alle gleich groß. Dies führt zu einer Überlagerung von Streubeiträgen der verschiedenen Tröpfchengrößen und damit zu einer Verschmierung der Messdaten. Bei der Modellierung des Streuverhaltens wird dieser Polydispersität der Tröpfchenradien Rechnung getragen, indem ein mittlerer Formfaktor mithilfe der Verteilungsfunktion $P(r_C)$ der Tröpfchenradien berechnet wird:

$$\langle A(q) \rangle = \int A(q, r_C) P(r_C) dr_C \quad (3.24)$$

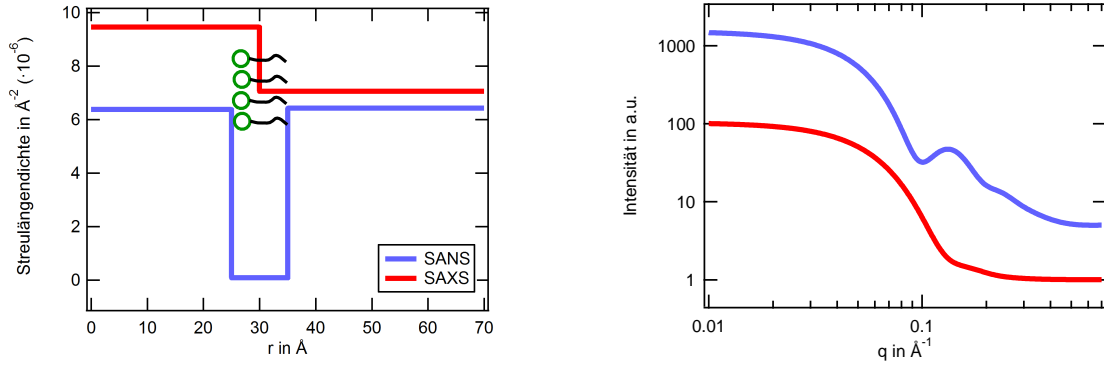


Abbildung 3.2.: Vergleich der Intensitäten von Kugel- bzw. Kugel-Schale-Formfaktor, gemessen mit Röntgen- bzw. Neutronenkleinwinkelstreuung

Zur Beschreibung der Verteilung der Tröpfchengrößen wird häufig eine Gauß- oder Schulz-Zimm-Verteilung verwendet. Die Wahl, ob eine Gauß- oder Schulz-Zimm-Verteilung verwendet wird, führt in der Praxis zu keinen signifikanten Unterschieden [13]. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Schulz-Zimm-Verteilung verwendet [67, 68],

$$P(x) = \left(\frac{z+1}{\bar{x}} \right)^{z+1} \frac{x^z}{\Gamma(z+1)} \exp \left(-(z+1) \frac{x}{\bar{x}} \right), \quad (3.25)$$

mit der Polydispersität ς ,

$$\varsigma = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{1}{\sqrt{1+z}}. \quad (3.26)$$

In Abbildung 3.2 werden berechnete Streudaten einer Tröpfchenmikroemulsion gezeigt. Das Streulängendichte-Profil der Tröpfchen wurde für Streuung mit Röntgenstrahlung (rote Kurve) und Neutronen in Schalenkontrast (blaue Kurve) modelliert. In beiden Fällen wurden die Streukurven mit einer Polydispersität von $\varsigma = 0,2$ berechnet und eine Konstante als Untergrund addiert. An der Abbildung wird deutlich, wie sich in beiden Experimenten die unterschiedlichen Kontraste auswirken. Während die Streuung mit Röntgenstrahlung an nicht-ionischen Mikroemulsionen nur sensitiv auf den polaren Radius ist und die Streukurve nur eine schwache Interferenz-Schulter zeigt, ist die Neutronenstreuung sensitiv auf die Tensidschale und führt zu einem ausgeprägten Interferenzbild.

Während die Berechnung der Formfaktoren bisher nur intrapartikuläre Streuung berücksichtigt hat, müssen, wenn die streuenden Partikel nicht in verdünnter Lösung vorliegen, auch interpartikuläre Streubeiträge in Betracht gezogen werden. Diese werden vom Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben, der in Gleichung (3.9) eingeführt wurde. Für homogene und isotrope Systeme aus streuenden Partikeln gilt [69]:

$$S(q) = 1 + \varrho \int (g(r) - 1) e^{iqr} dr \quad (3.27)$$

Hier ist $g(r)$ die Paarkorrelationsfunktion

$$g(r) = \frac{\langle \varrho(0) \varrho(r) \rangle}{\langle \varrho \rangle^2}. \quad (3.28)$$

Sie gibt an, wie viele Teilchen man in einem Abstand r um ein im Ursprung fixiertes Teilchen findet. Für ein System, dass wie harte Kugeln wechselwirkt,

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2r_{\text{HS}} \\ 0 & r > 2r_{\text{HS}} \end{cases}, \quad (3.29)$$

kann man mit Hilfe der Ornstein-Zernicke-Gleichung und der Percus-Yevick-Abschlussrelation [69] den Strukturfaktor abhängig von einem Harte-Kugel-Radius r_{HS} und einem Volumenanteil der harten Kugeln Φ_{HS} berechnen:

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\Phi_{\text{HS}} \frac{G(q, 2r_{\text{HS}})}{4qr_{\text{HS}}}} \quad (3.30)$$

$G(q, 2r_{\text{HS}})$ ist dabei eine periodische Funktion und in Referenz [70] näher beschrieben. Abbildung 3.3 zeigt den berechneten Strukturfaktor für harte Kugel mit $r_{\text{HS}} = 50 \text{ \AA}$ bei verschiedenen Volumenanteilen. Man sieht, dass der Strukturfaktor für kleine Volumenanteile bei kleinen q sich nur schwach von 1 unterscheidet. Wird der Volumenanteil erhöht, wird diese Abweichung größer und ein oszillierender Beitrag bei mittleren q wird bemerkbar.

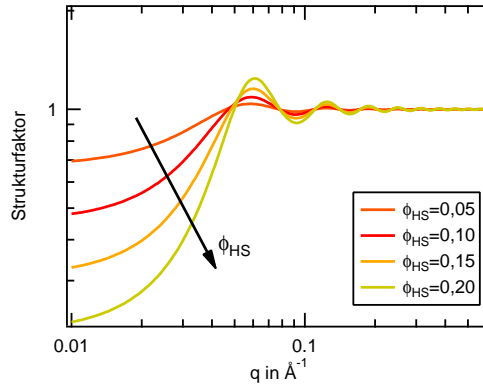


Abbildung 3.3.: Berechneter Harte-Kugel-Strukturfaktor für $r_{\text{HS}} = 50 \text{ \AA}$ und verschiedene Volumenanteile Φ_{HS} .

3.1.5 Streuung an bikontinuierlichen Strukturen

Bikontinuierliche Mikroemulsionen haben eine schwammartige Struktur, in der sich Wasser- und Öldomänen abwechseln. Sie lassen sich mit einer Periodizität d der Domänen und eine Korrelationslänge ξ charakterisieren. Die Korrelationslänge gibt dabei an, über welche Abstände die Domänen in der bikontinuierlichen Mikroemulsion korreliert sind.

Der Intensität muss daher eine abfallende, periodische Dichte-Korrelationsfunktion zugrunde liegen. Ausgehend von einer Entwicklung der Landau-Gleichung der Freien Energie berechnen *Teubner et al.* [71] die Intensität eines solchen Systems zu

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}. \quad (3.31)$$

Die Modellparameter a_2 , c_1 und c_2 sind mit der Periodizität

$$d = 2\pi \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} - \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right)^{-1/2}, \quad (3.32)$$

und der Korrelationslänge

$$\xi = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} + \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right)^{-1/2} \quad (3.33)$$

verknüpft, so dass $a_2 > 0$, $c_1 < 0$ und $c_2 > 0$ gelten muss.

3.1.6 Streuung an Polymeren

Zur Modellierung der Streuung an einem Polymerknäuel betrachtet man dieses als Kette aus $N + 1$ streuenden Partikeln, die durch N Bindungen verbunden sind und der Statistik gaußscher Ketten gehorchen [66]. Hat ein solches Partikel ein Volumen ν , so ist die Streuamplitude

$$A(q) = \varrho \nu \sum_{j=0}^{N+1} e^{-iqr_j} \quad (3.34)$$

mit der Streulängendichte der das Polymer konstituierenden „Partikel“. Nennt man r den Abstand zweier Streuzentren, so erhält man für die Intensität

$$I(q) = \varrho^2 \nu^2 \int P(r) e^{-iqr} dr. \quad (3.35)$$

$P(r)$ ist hier die Anzahl der Partikel, die einen Abstand r von einander haben. Sie hängt von der End-zu-End-Abstands-Verteilungsfunktion $w(N, r)$ eines Polymeren ab. Führt man die Fouriertransformation aus und nutzt aus, dass N in einem Polymeren sehr groß ist, so erhält man für die Intensität schließlich

$$I(q) = \varrho^2 \nu^2 D(x) \quad (3.36)$$

mit der Debye-Funktion [72],

$$D(x) = \frac{2}{x^2} \left[e^{-x} + x - 1 \right], \quad (3.37)$$

und $x = (qr_G)^2$. Abbildung 3.4 zeigt die berechneten q -abhängigen Intensitäten bei Streuung an Polymeren mit den Trägheitsradien $r_G = 10 \text{ \AA}$; 20 \AA ; 30 \AA . Der Vorfaktor wurde $\varrho^2 v^2 = 1$ gesetzt und ein konstanter Untergrund addiert. Man sieht mit steigendem Trägheitsradius, dass die Streukurve zu kleinen q -Werten verschoben wird.

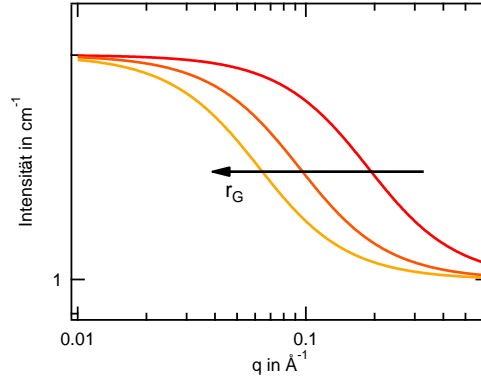


Abbildung 3.4.: Berechneter Polymer-Strukturfaktor für $r_G = 10 \text{ \AA}$; 20 \AA ; 30 \AA und $\varrho^2 v^2 = 1$. Ein konstanter Untergrund wurde addiert.

3.1.7 Streulängendichte-Korrelationsfunktion

Ein weiteres Werkzeug zur Interpretation von Streudaten ist die Streulängendichte-Korrelationsfunktion. Die gemessene Intensität bei einem Streuexperiment ist wie erwähnt das Betragsquadrat der gestreuten Amplitude. Aus Gleichung (3.7) folgt damit

$$I(\vec{q}) = AA^* \propto \int \int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}'} e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3.38)$$

Substituiert man $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$, so erhält man

$$I(\vec{q}) = \int \left[\int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r} \right] e^{i\vec{q}\vec{u}} d\vec{u} = \int K(\vec{u}) e^{i\vec{q}\vec{u}} d\vec{u} \quad (3.39)$$

Man erhält die Streulängendichte-Korrelationsfunktion also durch Fouriertransformation der gemessenen Intensität. Abbildung 3.5 veranschaulicht die Zusammenhänge zwischen den bei Streuexperimenten relevanten Größen.

Die Streulängendichte-Korrelationsfunktion gibt an, wie stark die Streulängendichten über einen Abstand r in einer Probe korreliert sind und erlaubt so die Bestimmung charakteristischer Längen einer untersuchten Probe. In einer isotrop streuenden Probe lässt sich die lineare Korrelationsfunktion für ein Röntgenstreuexperiment berechnen zu

$$K(z) = \frac{1}{b_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \cos(qz) 4\pi q^2 \Sigma(q) dq \quad (3.40)$$

mit der isotropen Intensitätsverteilung $\Sigma(q)$ [73].

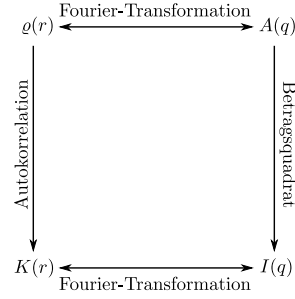


Abbildung 3.5.: Zusammenhänge zwischen den bei Streuexperimenten relevanten Größen

3.2 Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie

Die Energie eines Neutrons (Masse m_n) mit Wellenlänge λ ,

$$E = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2}, \quad (3.41)$$

ist für Wellenlängen im Bereich $1 - 10 \text{ \AA}$ vergleichbar mit der thermischen Energie $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ bei Raumtemperatur. Die Energie, die bei einem Streuprozess mit einem Neutron ausgetauscht werden kann, kann daher ein messbarer Teil der Energie des Neutrons sein¹. Im Falle inelastischer Streuung ist diese also nicht nur abhängig vom in Gleichung (3.1) eingeführten Impulsübertrag,

$$\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}, \quad (3.42)$$

sondern auch vom Energieübertrag

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \hbar\omega. \quad (3.43)$$

Die detektierte gestreute Intensität muss daher in Abhängigkeit von q und ω bestimmt werden und hängt mit dem doppelt-differenziellen Streuquerschnitt zusammen,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} b^2 N S(\vec{q}, \omega). \quad (3.44)$$

N , b sind Anzahl und Streulänge der Streuer und $S(\vec{q}, \omega)$ der dynamische Strukturfaktor. Er kann durch eine zeitliche Fouriertransformation in die intermediäre Streufunktion $P(\vec{q}, t)$ überführt werden, die wiederum durch eine räumliche Fouriertransformation zur *van Hove*-Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$ wird. Die folgende Abbildung veranschaulicht diese Beziehung untereinander:

$$S(\vec{q}, \omega) \xleftrightarrow[\omega \leftrightarrow t]{\text{Fourier-transformation}} P(\vec{q}, t) \xleftrightarrow[\vec{q} \leftrightarrow \vec{r}]{\text{Fourier-transformation}} G(\vec{r}, t)$$

¹ Die Energie von Röntgenstrahlung mit $\lambda = 1,4 \text{ \AA}$ liegt dagegen bei 8 keV und ist damit deutlich größer.

Eine intuitive Interpretation der Streudaten erfolgt mithilfe der *van Hove*-Korrelationsfunktion. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Streuer zu einer Zeit t an einem Ort \vec{r} gefunden wird, wenn sich zur Zeit $t = 0$ ein Streuzentrum im Ursprung $\vec{r} = 0$ befunden hat. Im statischen Fall ist die gestreute Intensität die Fouriertransformation der Streulängendichte-Korrelationsfunktion, siehe Gleichung (3.39). Analog dazu ist die Intensität in einem inelastischen Streuexperiment die doppelte Fouriertransformation bezüglich Raum und Zeit der *van Hove*-Korrelationsfunktion.

Die in dieser Arbeit untersuchte Mikroemulsionsdynamik spielt sich auf einer Zeitskala von ungefähr 10 ns ab. Daher ist es notwendig, Energieüberträge der Größenordnung μeV bzw. neV aufzulösen. Neutronen-Spin-Echo-Experimenten (NSE) eignen sich zur Untersuchung der Dynamik einer Probe auf dieser Zeitskala und Größenskalen von Nanometern [74, 75]. Der Spin der Neutronen dient bei der Messung des Energietransfers bei der Streuung als „innere Uhr“.

Abbildung 3.6 skizziert den Aufbau eines solchen Experimentes. Aus einem Neutronenstrahl werden Neutronen mit einer Geschwindigkeitsverteilung mit definierter Breite ausgewählt und polarisiert. Ein $\frac{\pi}{2}$ -Flipper richtet den Spin der Neutronen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung aus. Beim Passieren des darauf folgenden parallel zur Ausbreitung verlaufenden magnetischen Feldes präzediert der Spin in der zur Ausbreitungsrichtung senkrechten Ebene. Nach der Streuung an der Probe durchläuft der Strahl einen π -Flipper. Dieser invertiert die Komponenten des Spins in der zur Ausbreitungsrichtung senkrechten Ebene. Eine weitere Spule mit parallel zur Ausbreitung verlaufenden magnetischem Feld wird von den Neutronen durchlaufen. Ein $\frac{\pi}{2}$ -Flipper dreht den Spin in die Ausbreitungsrichtung zurück und die Neutronen durchlaufen einen Analysator und werden schließlich detektiert.

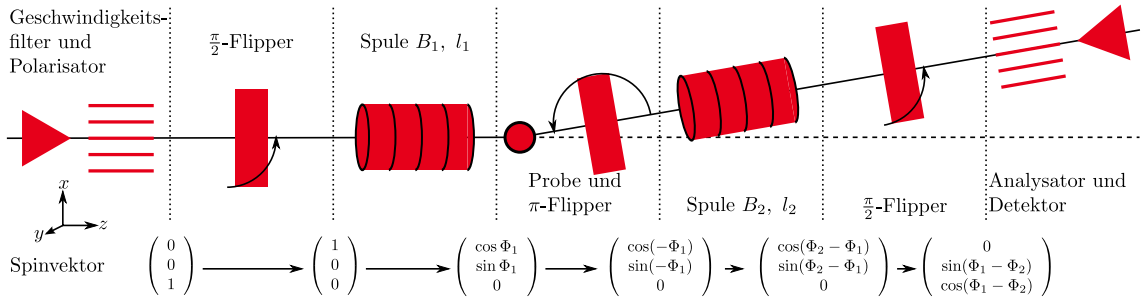


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau eines Neutronen-Spin-Echo-Experimentes

Unterhalb der Skizze der Abbildung ist der Spinvektor eines Neutrons während des Experiments dargestellt. Die Polarisation der detektierten Neutronen ist genau dann gleich der ursprünglich einfallenden Neutronen, wenn $\Phi_1 = \Phi_2$ ist. Dies ist der Fall, wenn für die Feldstärken und Längen der Spulen $B_1 l_1 = B_2 l_2$ gilt und in der Probe der Neutronenstrahl elastisch, also ohne Energieübertrag, gestreut wurde.

Im Falle von inelastischer Streuung wird die Wahrscheinlichkeit, ein Neutron nach dem Passieren des Analysators zu detektieren um einen Faktor $\cos(\Phi_1 - \Phi_2)$ reduziert. Für das Argument der Cosinus-Funktion lässt sich herleiten:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = t_{\text{NSE}}(B)\omega \quad (3.45)$$

mit der vom Experiment abhängigen Spin-Echo-Zeit t_{NSE} ,

$$t_{\text{NSE}}(B) = \frac{\mu m_n^2 \lambda^3 B l}{h^3}. \quad (3.46)$$

Hier ist μ der Betrag des magnetischen Moments eines Neutrons, m_n ist dessen Masse und λ die Wellenlänge des Experiments. Interpretiert man den dynamischen Strukturfaktor als Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron unter dem Streuvektor \vec{q} einen Energieübertrag ω erfahre, ist der Mittelwert des Spins $\langle S_z \rangle$ bzw. die mittlere Polarisation des gestreuten Strahls

$$\langle S_z \rangle = \int f(\lambda) \left[\int S(\vec{q}, \omega) \cos(t_{\text{NSE}} \omega) d\omega \right] d\lambda \quad (3.47)$$

mit der Verteilung der Wellenlängen des einfallenden Neutronenstrahls $f(\lambda)$. Die Integration über ω zeigt, dass im Neutronen-Spin-Echo-Experiment die intermediäre Streufunktion gemessen wird:

$$\langle S_z \rangle = \int f(\lambda) P(q, t_{\text{NSE}}) d\lambda \quad (3.48)$$

mit

$$P(q, t_{\text{NSE}}) = \frac{I(q, t_{\text{NSE}})}{I(q, 0)}. \quad (3.49)$$

3.2.1 Beschreibung der Dynamik von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen zeigen Dynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Die mithilfe von Neutronen-Spin-Echo Experimenten zugänglichen Phänomene sind die Translationsdiffusion der Tröpfchen sowie die thermischen Fluktuationen, den die Tensidschicht der Mikroemulsion unterliegen. Letztere wurden in Kapitel 2.2.2 besprochen.

Ausgehend von den Arbeiten von *Lovesey et al.* [76], *Safran* [42] und *Milner et al.* [43] kann die intermediäre Streufunktion als

$$P(q, t) \propto \exp(-D_{\text{trans}} q^2 t) \left[4\pi (j_0(qR))^2 + F_2(qR) \langle u_2(0) u_2(t) \rangle \right] \quad (3.50)$$

geschrieben werden mit

$$F_2(qR) = 5 (4j_2(qR) - qR j_3(qR))^2. \quad (3.51)$$

Hier sind D_{trans} der Translationsdiffusionskoeffizient eines Tröpfchens mit Radius R und j_n die Besselfunktionen n -ter Ordnung. Betrachtet man nur die anfängliche Steigung der normierten intermediären Streufunktion,

$$-\left. \frac{d}{dt} \frac{P(q, t)}{P(q, 0)} \right|_{t=0} = -\frac{d}{dt} \ln(I(q, t)) = D_{\text{trans}} q^2 + \frac{\lambda_2 \langle |u_2| \rangle^2 F_2(qR)}{4\pi [j_0(qR)]^2 + \langle |u_2| \rangle^2 F_2(qR)}, \quad (3.52)$$

so kann man die normierte intermediäre Streufunktion näherungsweise als einfach exponentieller Abfall

$$\frac{I(q, t)}{I(q, 0)} = \exp(-D_{\text{eff}}(q) \cdot q^2 t) \quad (3.53)$$

mit einem q -abhängigen, effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff}}(q)$ auffassen. Der effektive Diffusionskoeffizient besteht aus der Summe aus dem q -unabhängigen Translationsdiffusionskoeffizienten und einem durch Tröpfchendeformationen verursachten Anteil,

$$D_{\text{eff}}(q) = D_{\text{trans}} + D_{\text{def}}(q) \quad (3.54)$$

mit

$$D_{\text{def}}(q) = \frac{1}{q^2} \cdot \frac{\lambda_2 \langle |u_2| \rangle^2 F_2(qR)}{4\pi [j_0(qR)]^2 + \langle |u_2| \rangle^2 F_2(qR)}. \quad (3.55)$$

Durch das Bestimmen des effektiven Diffusionskoeffizienten kann durch modellhafte Beschreibung mit Gleichung (3.54) der Mittelwert der Amplitude $\langle |u_2| \rangle$ und deren Relaxationsrate λ_2 bestimmt werden. Letztere kann mit der Biegesteifigkeit des Tensids in Verbindung gebracht werden [77]:

$$\kappa = \frac{1}{48} \left(\frac{k_B T}{\pi \varsigma^2} + \lambda_2 R^3 \frac{23\eta_O + 32\eta_W}{3} \right) \quad (3.56)$$

η_O und η_W sind die Viskositäten des Öls ausserhalb der Tröpfchen und des Wassers im Tröpfchen. Die Bestimmung der Relaxationsrate aus den Neutronen-Spin-Echo-Experimenten und der Polydispersität ς aus Kleinwinkelstreu-Messungen erlauben damit die Bestimmung der Biegesteifigkeit der Tensidschale eines Mikroemulsionströpfchens.

4 Phasendiagramm nicht-ionischer Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mikroemulsionen untersucht, die das nicht-ionische Tensid $C_{12}E_4$ enthielten und inverse Mizellen ausbildeten. Mikroemulsionen bestehend aus nicht-ionischen Tensiden der Klasse C_iE_j wurden bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. In den Mikroemulsions-Systemen wurden abhängig von Komposition und Temperatur verschiedene Mikrostrukturen beobachtet und das Phasendiagramm ist grundsätzlich verstanden [17, 18, 78]. Das Phasenverhalten verschiedener auf C_iE_j basierenden Mikroemulsionen zeigt im Allgemeinen das gleiche Verhalten, jedoch sind die Phasengrenzen abhängig von der Komposition des Systems verschoben [20]. Die Krümmung dieser Klasse von Tensidmolekülen ist stark temperaturabhängig, so dass es möglich ist, durch bloße Änderung der Temperatur ein Mikroemulsionssystem mit Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Strukturen zu erzeugen [19].

Für den in Kapitel 5 durchgeführten Vergleich des Verhaltens von polymerbeladenen Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen ist es daher notwendig, das Phasendiagramm des Systems zu untersuchen, um die Bereiche einer stabilen inversen Tröpfchenphase des nicht-beladenen Systems zu identifizieren. Ergebnisse dieser umfassenden Studie werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Zunächst soll jedoch auf Eigenschaften des konstituierenden Tensides $C_{12}E_4$ eingegangen werden, die mit Hilfe von Kleinwinkelröntgenstreu-Messungen untersucht wurden. Dann wird der Frage nachgegangen, ob der aus Gleichung (2.18) vor allem für anionische Mikroemulsionen bekannte lineare Zusammenhang zwischen Tröpfchenradius und Wasser-Tensid-Verhältnis auch im untersuchten System beobachtbar ist. Wie erwähnt, sind die Strukturen nicht-ionischer Mikroemulsionen stark temperaturabhängig. Dies wirft die Frage nach der Temperaturstabilität der Tröpfchenphase auf, die im darauf folgenden Teil dieses Kapitels besprochen wird.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden überwiegend mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung gewonnen und werden mit Erkenntnissen aus dielektrischer Spektroskopie und optischen Transmissionsmessungen¹ verglichen. Die experimentellen Befunde werden diskutiert und dem aus der Literatur bekannten Phasenverhalten von anionischen AOT-Mikroemulsionen gegenüber gestellt.

4.1 Experimentelle Details

Zur Untersuchung der in der Einführung genannten Fragestellungen wurden zahlreiche Mikroemulsionsproben präpariert. Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt, bei $\Phi = 0, 11,$

¹ Die Mikroemulsionen wurden mit dielektrischer Spektroskopie und optischen Transmissionsmessungen im Rahmen einer Master-Thesis von Herrn Andreas Bischof untersucht.

$\Phi = 0,2$ und $\Phi = 0,3$.² Zu diesen Volumenanteilen der Tröpfchen wurden verschiedene molare Wasser-zu-Tensid-Verhältnisse W präpariert. Das Vorgehen bei der Präparation wird im Anhang B beschrieben.

Abbildung 4.1 veranschaulicht die untersuchten Proben in einem (W, Φ) -Diagramm sowie in einem Gibbs-Phasendreieck. Die Proben befinden sich alle im ölreichen Bereich des Phasendiagramms. Es wird daher erwartet, dass sich bei geeigneten Temperaturen w/o-Mikroemulsionen ausbilden.

Nach der Präparation eines Mikroemulsionssystems wurde ein Teil des Probenvolumens mit einer Spritze in eine Kapillare für röntgenographische Aufnahmen eingefüllt. Die verwendeten Kapillaren bestehen aus Borosilikatglas und haben einen Durchmesser von 1,5 mm bei einer Wandstärke von 10 μm . Die Kapillare wurde mittels Abschmelzen des offenen Endes verschlossen und dann in einer der beiden zur Verfügung stehenden Kleinwinkelröntgenstreu-Aufbauten untersucht.

Das reine Tensid C_{12}E_4 ist bei Raumtemperatur flüssig und wurde für die Untersuchung der Tensid-Eigenschaften wie oben beschrieben in eine Mess-Kapillare gefüllt.

Diese zur Verfügung stehenden Kleinwinkelröntgenstreu-Aufbauten, im Folgenden als *2D-SAXS* und *Krakty-Kompaktkamera* bezeichnet, werden nun beschrieben.

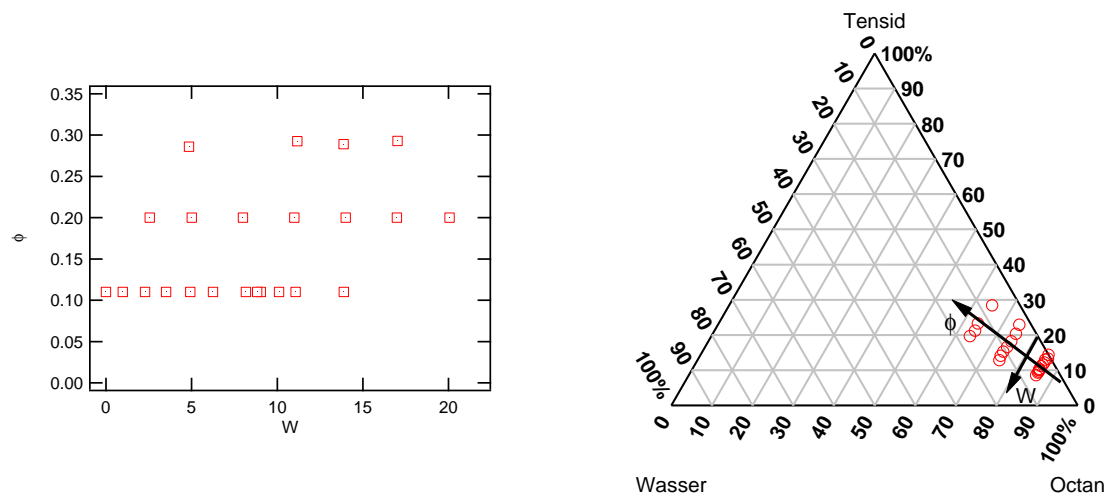


Abbildung 4.1.: Veranschaulichung der in diesem Kapitel untersuchten Mikroemulsionsproben

2D-SAXS

Der erste zur Verfügung stehende Versuchsaufbau ist eine punktkollimierte Kleinwinkelstreu-Anlage mit einem 2D-Detektor. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Röntgenstrahlung wird von einer Röntgenröhre mit Kupfer-Anode erzeugt. Sie wird mit einer Betriebsspannung von 40 kV und einem von Anodenstrom 55 mA betrieben. Zur

² Die Röntgenkleinwinkel-Messreihe bei $\Phi = 0,3$ wurde im Rahmen eines Miniforschungs-Projektes von Herrn Jens Jäschke durchgeführt.

Monochromatisierung des Röntgenlichtes wird diese an einem Multilayer (Göbel-Spiegel) reflektiert. Dies ermöglicht im Gegensatz zur konventionellen Verwendung eines Filters deutlich höhere Intensitäten und einen hoch-monochromatischen Röntgenstrahl. Der Göbel-Spiegel ist so justiert, dass Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ in den Strahlengang reflektiert wird.

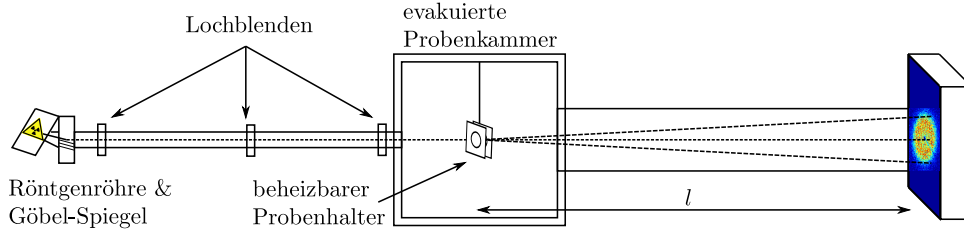


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der 2D-SAXS-Anlage

Durch ein System aus drei Lochblenden wird der Röntgenstrahl punktkollimiert. Mit einem Strahldurchmesser von $0,4 \text{ mm}$ trifft er in der Probenkammer auf die Probe und wird dort gestreut. Die Probenkammer wird für die Messungen auf einen Druck von $p < 0,2 \text{ mbar}$ evakuiert.

Es stehen eine Reihe von Probenhaltern für verschiedene Proben zur Verfügung. Die in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionen befinden sich in Kapillaren, die in einem Probenhalter der Firma *Linkham* horizontal eingebracht werden. Der Probenhalter ist beheizbar und kann außerdem durch einen Gasstrom gekühlt werden. Die Temperatur kann auf $\pm 0,1 \text{ K}$ genau eingestellt werden.

Der gestreute Röntgenstrahl trifft in einem Abstand l auf einen Detektor. Der transmittierte, nicht gestreute Primärstrahl wird vor dem Detektor zum Schutz des Detektors von einem Strahlfänger („Beam-Stop“) absorbiert.

Der verwendete Detektor ist ein 2D-Multiwire-Detektor der Firma *Molecular Metrology*, der aus einem gasgefüllten Raster aus gespannten Drähten besteht. Durch Messung von Laufzeiten über die Drähte laufender Impulse, kann der Detektor ein zweidimensionales Streubild in der Detektorebene aufzeichnen. Der Detektorabstand zur Probe l kann durch Umbau der Anlage auf $l = 1,5 \text{ m}$ („langer Aufbau“) oder $l = 0,75 \text{ m}$ („kurzer Aufbau“) eingestellt werden. Im ersten Fall ist damit ein Messbereich von $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1} - 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ und im letzteren ein Messbereich $q = 0,02 \text{ \AA}^{-1} - 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ zugänglich. Die q -Auflösung beträgt $0,0027 \text{ \AA}^{-1}$.

Da der Detektor ein zweidimensionales Streubild liefert, ist es möglich, Proben zu untersuchen, die anisotrop streuen. Dies ist bei orientierten Proben wie Kristallen der Fall. Mikroemulsionen in der Tröpfchenphasen streuen dagegen isotrop. In diesem Fall wird aus dem zweidimensionalen Streubild mit einer Polarttransformation und Summation aller Intensitäten eines bestimmten Zentrumsabstandes eine q -abhängige Streukurve erhalten. Die Kalibrierung von Detektorpixeln auf q erfolgt anhand der Streuung von Silberbehenat, die charakteristische Maxima aufweist. Abbildung 4.3 veranschaulicht das Vorgehen.

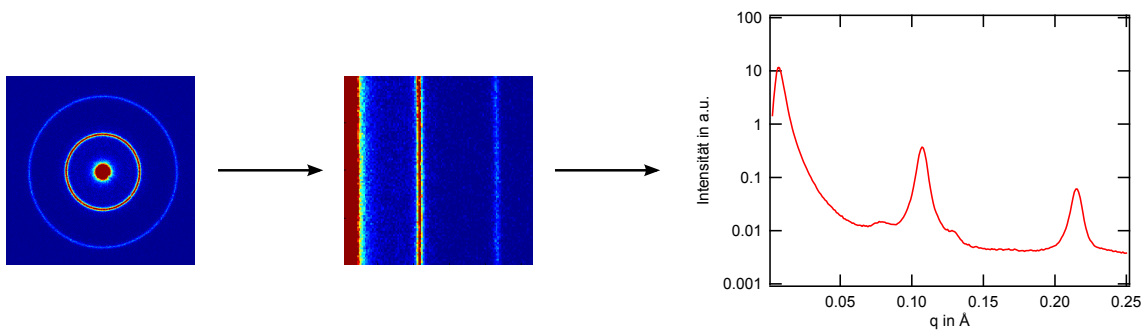


Abbildung 4.3.: Veranschaulichung der Polartransformation des zweidimensionalen Streubildes anhand der Streudaten von Silberbehenat. Links ist das zweidimensionale Streubild gezeigt, dass der Detektor aufzeichnet. Die Farbe deutet dabei die Höhe der detektierten Intensität pro Pixel an. Dieses Bild wird polartransformiert (in der Mitte dargestellt) und die Intensitäten in vertikaler Richtung summiert. Die Kalibrierung Pixel \leftrightarrow q liefert dann die eindimensionale Streukurve (rechts).

Kratky-Kompaktkamera

Kleinwinkelröntgenstreu-Messungen wurden ebenfalls an einer Kratky-Kompaktkamera durchgeführt, die schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Kupfer-Anode (Betriebsspannung 40 kV, Anodenstrom 40 mA). Das Röntgenspektrum der Röhre wird mithilfe eines Nickelfilters auf die charakteristische K_α -Linie der Kupferanode mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ monochromatisiert. Das auf ca. 20 mbar evakuierbare Kameragehäuse setzt auf der Röhre auf und die Röntgenstrahlung kann durch ein Berylliumfenster in die Kamera eindringen.

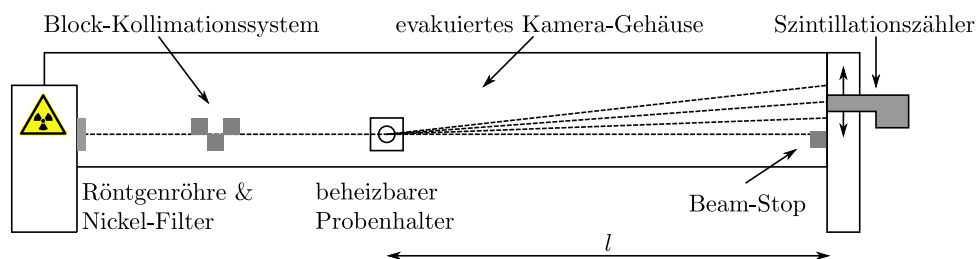


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Kratky-Kompaktkamera

Der Röntgenstrahl wird mit einem System aus drei Metallblöcken strichkollimiert und trifft auf die Probe, die sich in einem Probenhalter befindet. Dieser ist mithilfe eines Heizblocks und eines Peltierelementes heiz- und kühlbar.

Der gestreute Strahl tritt durch ein weiteres Berylliumfenster auf der der Röhre gegenüberliegenden Seite aus der Kamera aus und kann dort von einem mit Schrittmotor höhenverstellbaren Szintillationszähler detektiert werden. Ein Beam-Stop absorbiert dabei den transmittierten, nicht gestreuten Primärstrahl, um den Detektor von diesem abzuschirmen. Durch Computer-Steuerung des Schrittmotors kann so die Intensität der gestreuten Strah-

lung höhen- und damit winkelabhängig gemessen werden. Der Abstand des Detektors von der Probe beträgt $l = 21$ cm.

Die Strichkollimation der Kratky-Kompaktkamera liefert eine höhere Intensität als dies bei einer Punktkollimation der Fall wäre. Allerdings nimmt man in Kauf, dass die gestreute Strahlung nicht nur von einem Punkt der Probe, sondern der kompletten Probenebene ausgeht. Dies führt zu einer Verschmierung der Streudaten, die mit einem Standardverfahren nach *Strobl* [79] korrigiert werden kann.

4.2 Eigenschaften des Tensids

Zunächst soll nun das verwendete nicht-ionische Tensid $C_{12}E_4$ charakterisiert werden.

Es zeigt sich, dass $C_{12}E_4$ knapp unterhalb der Raumtemperatur kristallisiert. Daher wurden DSC-Messungen³ durchgeführt, um die Kristallisationstemperatur zu bestimmen und das Kristallisationsverhalten zu untersuchen. Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnisse dieser Messungen. Als Schmelztemperatur wurde graphisch 22°C ermittelt. Das reine Tensid kann bis ca. 0°C unterkühlt werden, bis es vollständig durchkristallisiert. Die Kristallisation bei höheren Temperaturen findet deutlich langsamer statt, ist jedoch bei Labortemperatur (ca. 18°C) in der Zeitskala von Tagen beobachtbar.

Zusätzliche DSC-Messungen an einer $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,11$ und $W = 9$ haben gezeigt, dass die Kristallisation des Tensides im ternären System mit Octan als Majoritätsphase unterdrückt wird.

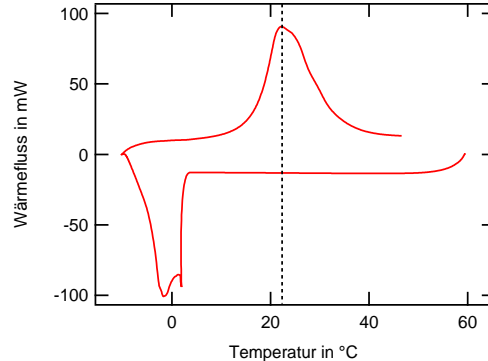


Abbildung 4.5.: DSC-Messung an $C_{12}E_4$. Die gestrichelte Linie deutet die Schmelztemperatur des Tensides an.

Zur Bestimmung der Moleküldimensionen aus den Kristallparametern wurde das reine Tensid mithilfe von Kleinwinkel-Röntgenstreuung untersucht. Dazu wurde das Tensid in flüssigem Zustand in eine Glaskapillare gefüllt und dann das Streuverhalten bei verschiedenen Temperaturen an der *2D-SAXS*-Anlage untersucht. Dabei wurde die Temperatur der Probenzelle auf verschiedene Temperaturen über- und unterhalb der über die DSC-Messungen bestimmten Schmelztemperatur reguliert. Zunächst wurde die Streuung der Probe bei Raumtemperatur aufgenommen und dann nachdem die Probe auf -4°C ab-

³ Dynamische Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC)

gekühlt wurde. Es folgten weitere Messungen bei 10°C und dann 30°C. Zuletzt wurde die Probe erneut auf 10°C abgekühlt und untersucht.

Im zweidimensionalen Streubild (s. Abbildung 4.6) des Tensides im kristallinen Zustand ($T = -4^\circ\text{C}$) zeigt sich ein stark anisotropes Streuverhalten. Dies lässt auf eine ausgeprägte Orientierung der Tensidkristalle schließen. Die Transformation der Streudaten in eine eindimensionale q -abhängige Streukurve erfolgte entlang der Anisotropie-Achse des zweidimensionalen Streubildes.

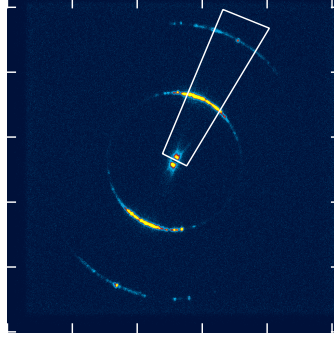


Abbildung 4.6.: Zweidimensionales Streubild von kristallinem C_{12}E_4 . Helle Farben bedeuten eine höhere Zählrate, wobei die Farbskala logarithmisch gewählt wurde. Die q -Mittelung wurde nur entlang des eingezeichneten Bereichs vorgenommen.

Abbildung 4.7 zeigt die erhaltenen Daten aus der q -Mittelung für die verschiedenen untersuchten Temperaturen. Bei Raumtemperatur und darüber ist das Tensid flüssig und in den Streudaten ist ein breites Maximum bei $q = (0, 220 \pm 0, 001) \text{ \AA}^{-1}$ erkennbar. Dies entspricht einer Länge von $d = (28, 6 \pm 0, 2) \text{ \AA}$. Bei Abkühlen der Probe erscheinen deutliche Maxima in den Messdaten, die auf eine geordnete kristalline Struktur hindeuten, die im Folgenden diskutiert werden soll.

Die Periodizität des Tensidkristalls wurde bei $T = -4^\circ\text{C}$ über die Bragg-Bedingung zu $d_{12} = (53, 7 \pm 0, 5) \text{ \AA}$ bestimmt und entspricht der Länge zweier Tensidmoleküle. Aus dem Verhältnis der beiden Maxima kann das Längenverhältnis von Dodecan- und EO-Block des Tensids bestimmt werden. Ausgehend von einer lamellaren Struktur mit

$$\varrho(x) = \varrho_{\text{Lamelle}}(x) \otimes \left[\sum \delta(x - nd_{12}) \right] \quad (4.1)$$

und

$$\varrho_{\text{Lamelle}}(x) = \begin{cases} \varrho_1 & -\frac{d_1}{2} < x < \frac{d_1}{2} \\ \varrho_2 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.2)$$

ist die gestreute Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors

$$I(q) \propto F^2(q)S(q). \quad (4.3)$$

Der Struktur- bzw. Gitterfaktor $S(q)$ ist eine Summe von Deltafunktionen mit einer Periodizität von $2\pi/d_{12}$. Er wird überlagert vom Formfaktor-Quadrat,

$$F^2(q) = \left(\frac{\Delta\varrho}{q} \right) \sin^2\left(\frac{d_1}{2}q\right). \quad (4.4)$$

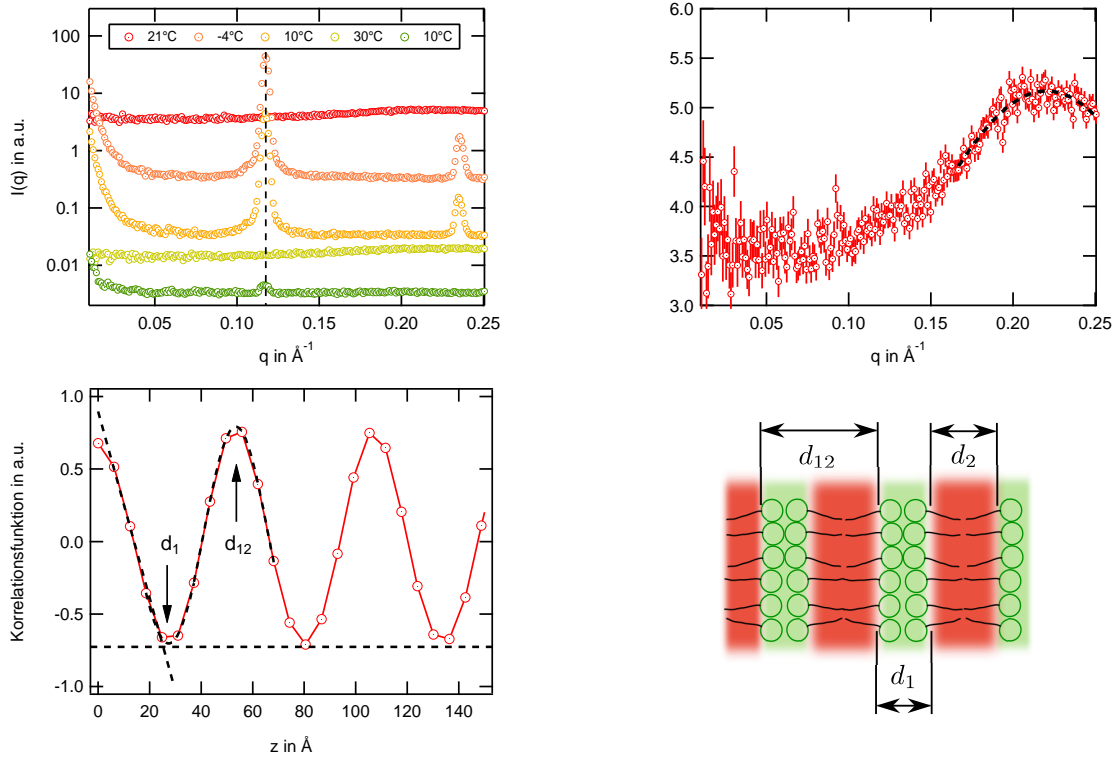


Abbildung 4.7.: Kleinwinkelstreuung an $C_{12}E_4$. Oben links: Kleinwinkelstreudaten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Messdaten wurden zueinander verschoben und sind von oben nach unten in der zeitlichen Reihenfolge der Messreihe dargestellt. Die Messdaten bei $T = 21^\circ\text{C}$ sind oben rechts vergrößert dargestellt. Unten links: Korrelationsfunktion der Messung bei $T = -4^\circ\text{C}$. Unten rechts: Skizze der lamellaren Struktur der Tensidkristalls.

$\Delta\rho$ ist die Differenz der beiden Streulängendichten der lamellaren Struktur. Durch den Gitterfaktor treten Beiträge zur Intensität nur bei ganzzahligen Vielfachen der reziproken Gitterlänge auf, $q = n \frac{2\pi}{d_{12}}$. Der Vergleich der Maxima erster und zweiter Ordnung ergibt

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{4} \left(\frac{\sin(\pi 2\phi)}{\sin(\pi\phi)} \right)^2 = \cos^2 \pi\phi. \quad (4.5)$$

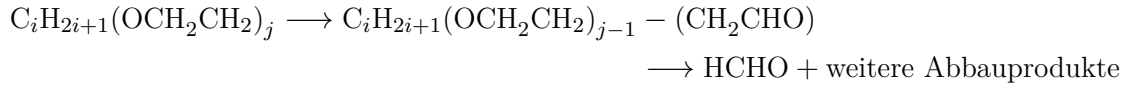
Hier wurde $\phi = d_1/d_{12}$ eingesetzt. Aus den Messdaten erhält man $\phi = 0,479$ und damit die Längen $12,9 \text{ \AA}$ und $14,0 \text{ \AA}$ für PEO- und Dodecan-Block des Tensidmoleküls.

Darüber hinaus wurde die Korrelationsfunktion der Elektronendichte aus den Streudaten nach einem in [66] beschriebenen Verfahren berechnet und ausgewertet. Aus der in der Abbildung angedeuteten Auswertung der Korrelationsfunktion erhält man in Übereinstimmung mit den Überlegungen des letzten Absatzes für die Periodizität des Kristalls $d_{12} = (53,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$, sowie für die Dicke eines EO-Blocks bestehend aus zwei EO-Köpfen $d_1 = (24,8 \pm 1) \text{ \AA}$.

Die in dieser Untersuchung gefundenen Längen des Tensidmoleküls und der hydrophilen und hydrophoben Teile desselben passen zu aus der Literatur bekannten Längen. *Shimobouji et al.* geben als Länge der Alkylkette $13,97 \text{ \AA}$ sowie als Länge des EO-Kopfs $12,56 \text{ \AA}$ an [80].

Lu et al. untersuchten die Struktur des Tensid an einer Wasser/Luft-Grenzfläche mittels Neutronen-Reflektometrie und fanden als Längen des hydrophoben Teils 14,5 – 16,5 Å und des hydrophilen Teils 14 – 16 Å [81]. Das Volumen der Alkylkette des Tensids beträgt 350 Å³ [82].

Es ist noch anzumerken, dass nicht-ionische Tenside der Klasse C_iE_j selbstoxidieren können. Ein C_iE_j-Molekül zerfällt in dieser Reaktion in ein C_iE_{j-1}-Molekül und weitere Abbauprodukte [83]:



Trübungspunktmessungen an dem verwandten Tensid C₁₂E₅ zeigen, dass dieser bei einer Lagerung des Tensides oberhalb der Raumtemperatur mit der Zeit deutlich merkbar abfällt, da kürze Tensidmoleküle in der Probe gebildet werden [83]. Es sollte daher darauf geachtet werden, das Tensid und aus ihm bestehende Proben bei nicht zu hohen Temperaturen zu lagern. Werden temperaturabhängige Messungen der Struktur nicht-ionischer Mikroemulsionen durchgeführt und finden diese zu lange bei einer zu hohen Temperatur statt, muss damit gerechnet werden, dass Strukturänderungen möglicherweise auf eine Änderung der Tensidkomposition zurückzuführen sind.

4.3 Untersuchung der *W*-Abhängigkeit der Tröpfchenphase

In Mikroemulsionen mit ionischem Tensid ist in der Tröpfchenphase eine Linearität des Tröpfchenradius mit dem molaren Wasser zu Tensid-Verhältnis wohlbekannt [32, 33]. Bei nicht-ionischen Mikroemulsionen findet sich in der Literatur jedoch häufig die in Abschnitt 2.2 beschriebene α , γ -Notation, die eine anschauliche Deutung des Einflusses auf den Tröpfchenradius nicht zulässt. Im Folgenden soll daher untersucht werden, ob auch bei Mikroemulsionen bestehend aus C₁₂E₄, Wasser und Octan der Tröpfchenradius von *W* abhängt und welche Schlüsse aus dem funktionalen Zusammenhang gezogen werden können.

4.3.1 Reine Tensid-Mizelle (*W* = 0)

Als erstes wird das binäre System bestehend aus Tensid und der Öl-Matrix untersucht. Oberhalb der kritischen Mizell-Konzentration des Tensides bilden sich sphärische inverse Tensidmizellen aus.

An einer Probe bestehend aus $\Phi = 0,11$ Volumenanteil C₁₂E₄ und Octan wurden an der 2D-SAXS-Anlage Röntgenkleinwinkel-Messungen durchgeführt. Die Anlage wurde mit kurzem Proben-Detektor-Abstand verwendet, um einen möglichst großen, messbaren *q*-Bereich zu erhalten. Das Streubild war isotrop. Abbildung 4.8 zeigt die erhaltenen Streudaten nach der Polarttransformation der Daten.

Das Streubild zeigt, ausgehend vom Beam-Stop, der bis ca. $q = 0,02 \text{ Å}^{-1}$ die Intensität beeinflusst, zunächst ein leichtes Plateau und fällt dann ab, bis die Intensität bei $q = 0,3 \text{ Å}^{-1}$ in eine Schulter und schließlich in den Untergrund ausläuft.

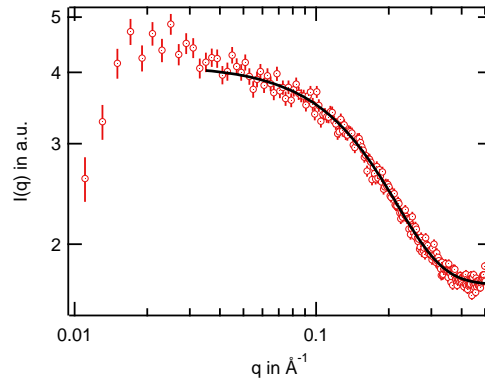


Abbildung 4.8.: Streuung einer wasserlosen inversen $C_{12}E_4$ -Mizelle bei $T = 32^\circ\text{C}$. Die schwarze Linie ist ein polydisperser Kugelformfaktor.

Die Streudaten lassen sich als Streuung polydisperser kleiner, schwach streuender Tensid-Sphären deuten. An die Daten wurde daher ein polydisperser Kugel-Formfaktor angepasst. Als Streulängendichte der Kugel wurde die des EO-Kopfes des Tensids verwendet. Das Modell wurde nicht um eine Schale erweitert, um der Dodecan-Kette des Tensids Rechnung zu tragen, da der Kontrast der Streulängendichte zwischen Dodecan und der umgebenden Octan-Matrix zu gering ist. Die freien Parameter waren daher der Kernradius und die Polydispersität der Mizellen. Für diese wurde erhalten:

$$r_C = (7,9 \pm 0,5) \text{ \AA}$$

$$\varsigma = 0,28 \pm 0,03$$

Der Kernradius sollte der Länge des Tetraethylenglykols des Tensids entsprechen. Vergleicht man diesen Wert mit der Länge des EO-Kopfes, die in Abschnitt 4.2 bestimmt wurde, so fällt auf, dass die Kopfgröße in der Mizelle deutlich kleiner ist. Dies lässt darauf schließen, dass eine Ethylenglykol-Gruppe in der Mizelle nicht gestreckt, sondern gestaucht oder mit anderen Ethylenglykol-Gruppe verschlauft vorliegt.

Es muss kritisch angemerkt werden, dass das beschriebene Plateau nicht wirklich konstant ist, sondern zu kleinen q leicht ansteigt. Dies kann auf der einen Seite durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen, die zur Clusterbildung führt, gedeutet werden. Auf der anderen Seite kann der Anstieg mit der Streuung an zylinderförmigen Mizellen erklärt werden. Ein Übergang von sphärischen zu zylindrischen Mizellen kann nicht ausgeschlossen werden, da auch theoretische Berechnungen von *Shimokawa et al.* die Existenz einer zylindrischen Phase für kleine Volumenanteile der Minoritätsphase nahelegen [84]. Eine Beschreibung der Streukurve mit einem Zylinder-Formfaktor führt jedoch weder zu einer signifikant besseren Beschreibung der Daten noch zu einem verschiedenen Wert für den Radius des Ethylenglykol-Kerns der Mizellen.

4.3.2 Inverse Mikroemulsionströpfchen

Zur Untersuchung der W -Abhängigkeit des Tröpfchenradius wurden Streukurven von Proben mit verschiedenen molaren Wasser zu Tensid-Verhältnissen W bei $\Phi = 0,11$, $\Phi = 0,2$

Tabelle 4.1.: Elektronen- und Röntgenstreu­längendichten des Mikroemulsionssystems

	ϱ in $\frac{e}{\text{\AA}^3}$	ϱ in $10^{-6} \cdot \frac{1}{\text{\AA}^2}$
Wasser	0,336	9,46
Octan	0,250	7,05
(P)EG-Block	0,373	10,5
Dodecan-Block	0,260	7,34
C ₁₂ E ₄	0,324	9,13

und $\Phi = 0,3$ mit Kleinwinkelröntgenstreuung aufgenommen. Die Proben wurden entweder am *2D-SAXS*-Versuchsaufbau oder der *Kratky-Kompaktkamera* untersucht. Aus den Streudaten wurde der Tröpfchenradius bestimmt. Dazu wurden die Streudaten betrachtet, die bei einer Temperatur unterhalb der Phasengrenze zum zweiphasigen Bereich aufgenommen wurden. Dies war in der Regel bei Raumtemperatur der Fall. Eine genauere Diskussion des Temperaturverhaltens folgt im Anschluss an Abschnitt 4.4.

Die erhaltenen Daten werden nun für jedes Φ einzeln vorgestellt und dann im Zusammenhang diskutiert.

$\Phi = 0,11$

Insgesamt 11 Mikroemulsionsproben mit $1 \leq W \leq 14$ wurden an der *2D-SAXS*-Anlage untersucht. Abbildung 4.9 zeigt eine Auswahl der erhaltenen Streudaten. Die Daten zeigen deutlich das Streuverhalten von polydispersen, sphärischen Partikeln. Der beobachtete Abfall der Intensität schiebt mit steigendem W zu kleineren q . Dies lässt auf ein Wachsen der Strukturen schließen.

An die Daten wurde ein Kugel-Formfaktor wie in Abschnitt 3.1.4 besprochen angepasst. Die Elektronendichten der Komponenten der Mikroemulsionproben sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Aufgrund des geringen Kontrastes der Elektronendichten zwischen Wasserkern und Tensid-Köpfchen sowie Dodecan-Kette des Tensides und der Octan-Matrix wurde für den Formfaktor ein Modell ohne Schale verwendet. Der aus dem Modell gewonnene Kernradius entspricht damit einem polaren Radius bestehend aus der Summe aus Wasserkern und Größe der Tensidköpfchen. Die Wechselwirkungen zwischen den Mikroemulsionströpfchen werden durch einen Harte-Kugel-Strukturfaktor modelliert. Die schwarze Linie in Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch den Verlauf der Modellfunktion. Sie beschreibt die gemessenen Daten sehr gut.

Die aus der modellhaften Beschreibung der Streudaten gewonnenen Radien sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Sie verhalten sich linear in W . Man erhält als Zusammenhang zwischen Tröpfchenradius und W für $\Phi = 0,11$:

$$r_C = (3,1 \pm 0,1) \text{ \AA} \cdot W + (10,6 \pm 0,7) \text{ \AA} \quad (4.6)$$

Die angepassten Harte-Kugel-Radien des zur Beschreibung der Daten verwendeten Strukturfaktors entsprechen in etwa den Kernradien plus dem Dodecan-Block des Tensides und der Harte-Kugel-Volumenanteil lag leicht unter dem tatsächlichen Volumenanteil Φ von Tröpfchen in der Probe. Beide Parameter liegen bei den $\Phi = 0,11$ -Mikroemulsionen und

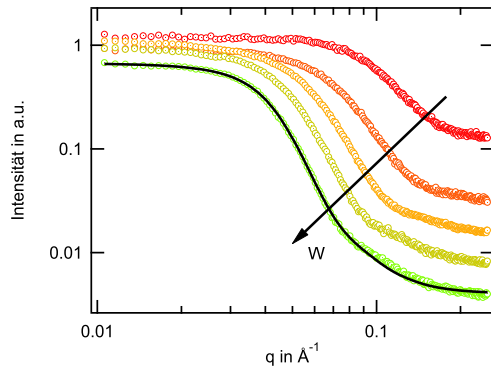


Abbildung 4.9.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,11$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

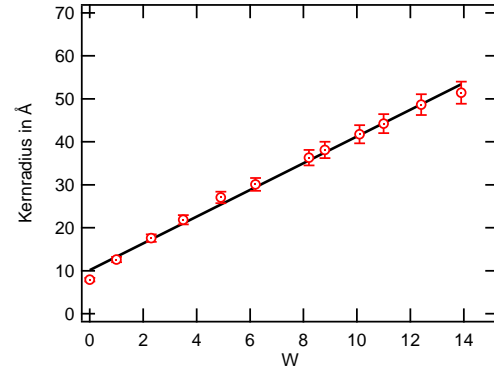


Abbildung 4.10.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,11$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

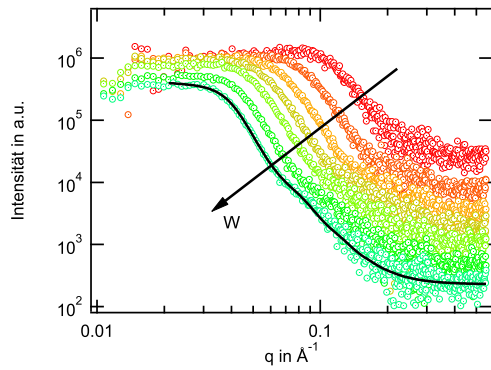


Abbildung 4.11.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

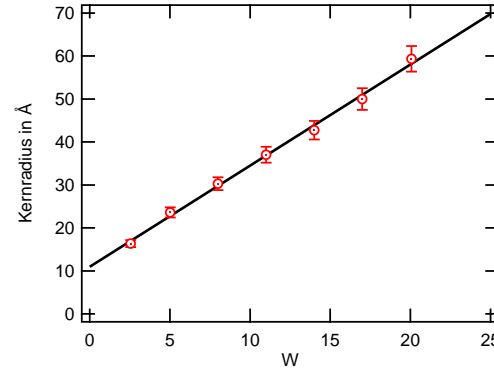


Abbildung 4.12.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

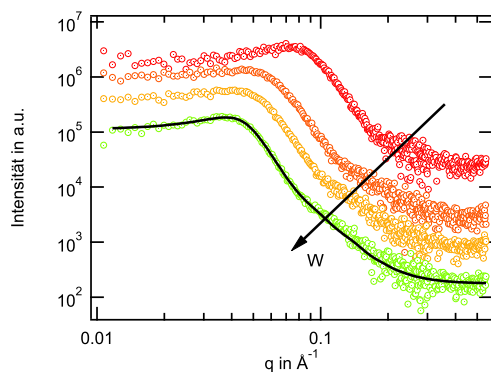


Abbildung 4.13.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,3$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

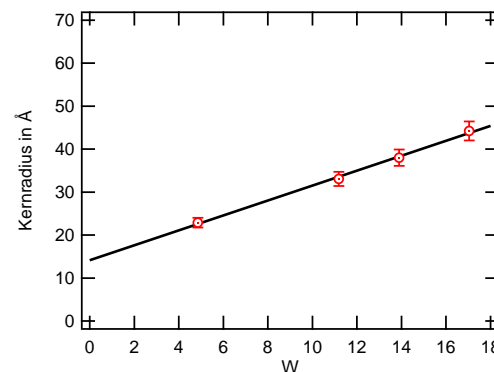


Abbildung 4.14.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der Mikroemulsion mit $\Phi = 0,3$ unter Variation von W . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

den im folgenden vorgestellten Experimenten im erwarteten Bereich und werden daher nicht weiter diskutiert.

$\Phi = 0,2$

Bei einem Tröpfchen-Volumenanteil von $\Phi = 0,2$ wurden sieben Proben mit molaren Wasser-zu-Öl-Verhältnissen zwischen $W = 2$ und $W = 20$ an der *Kratky-Kompaktkamera* untersucht. In Abbildung 4.11 wird exemplarisch das Verhalten der Streudaten gezeigt. Sie verhalten sich qualitativ der vorher besprochenen $\Phi = 0,11$ -Daten gleich. Daher wurde wiederum ein Kugel-Formfaktor mit Harte-Kugel-Strukturfaktor an die Daten angepasst, um die polaren Radien zu erhalten. Diese werden in Abbildung 4.12 in Abhängigkeit von W gezeigt. Sie lassen sich mit der Gleichung

$$r_C = (2,4 \pm 0,1) \text{ \AA} \cdot W + (11,0 \pm 0,8) \text{ \AA} \quad (4.7)$$

beschreiben.

$\Phi = 0,3$

Für vier verschiedene Wasser-zu-Öl-Verhältnisse zwischen $W = 5$ und $W = 17$ wurden bei einer Tröpfchenkonzentration von $\Phi = 0,3$ an der *Kratky-Kompaktkamera* untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die erhaltenen Streudaten und Abbildung 4.14 die aus der Beschreibung mit einem Kugel-Formfaktor mit Harte-Kugel-Strukturfaktor gewonnenen Tröpfchenradien. Die Abhängigkeit der Tröpfchenradien von W ist erneut linear und lautet:

$$r_C = (1,7 \pm 0,1) \text{ \AA} \cdot W + (14,0 \pm 0,9) \text{ \AA} \quad (4.8)$$

Diskussion

Die Tröpfchenradien im untersuchten Mikroemulsionssystem zeigen eine systematische Abhängigkeit vom Wasser zu Tensid-Verhältnis. Wie sich allerdings zeigt, ist der Tröpfchenradius ebenfalls vom Volumenanteil der Tröpfchen abhängig. Ein solches Verhalten ist für Mikroemulsionen bestehend aus dem anionischen Tensid AOT nicht bekannt. Legt man dem Verhalten der Tröpfchenradien eine lineare Abhängigkeit von W zugrunde, so unterscheiden sich die hier untersuchten Systeme ausschließlich in der Steigung der Funktion. Der y-Achsenabschnitt, der als Größe der Tensidköpfe interpretiert wird, ist bei allen untersuchten Probensystemen im Rahmen des Fehlers identisch.

Die Steigung der Geraden ist nach Gleichung (2.18) mit der Oberfläche des Tensides an der Wasseroberfläche verknüpft. Es scheint kontraintuitiv, dass diese Größe mit dem Volumenanteil der umgebenen Ölmatrix zusammenhängt. Ein Erklärungsansatz des hier beobachteten Phänomens bietet die in Kapitel 2.2.2 diskutierte Löslichkeit des Tensides als Unimere im Lösungsmittel. Diese ist für nichtionische Tenside der Klasse C_iE_j in der unpolaren Komponente abhängig von den Längen i und j der hydrophoben bzw. hydrophilen Molekülbestandteile [35] und im Falle des hier untersuchten $C_{12}E_4$ nicht vernachlässigbar.

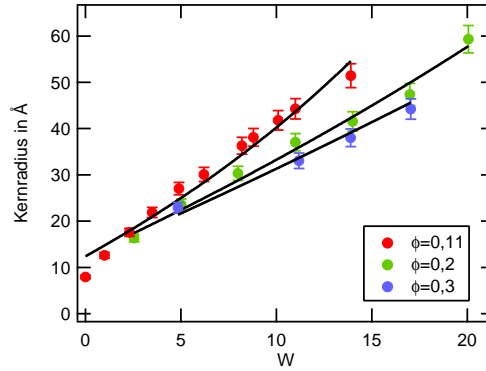


Abbildung 4.15.: Kernradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit von W

Sind Tensidmoleküle unimer in der Ölmatrix gelöst, so können sie nicht an der Bildung der Mikroemulsionströpfchen mitwirken. Das molare Wasser zu Tensid-Verhältnis muss daher korrigiert werden zu

$$W_i = \frac{N_W}{N_T - N_U}. \quad (4.9)$$

Der Index i soll andeuten, dass nur die Moleküle an der Grenzfläche (*Interface*) berücksichtigt werden und N_U ist die Zahl der unimer gelösten Tensidmoleküle. Die Unimerlöslichkeit wird als das Massenverhältnis von unimer-gelöstem Tensid zum Lösungsmittel angegeben, $\gamma_U = m_U/m_O$. Damit lässt sich die Unimer-Teilchenanzahl als

$$N_U = \frac{\gamma_U m_O}{M_T} N_A \quad (4.10)$$

angeben und schließlich nach länglicher Rechnung als

$$N_U = \gamma_U N_T \frac{1 - \Phi}{\Phi} \left(W \frac{M_W}{\rho_W} \frac{\rho_O}{M_T} + \frac{\rho_O}{\rho_T} \right). \quad (4.11)$$

Das korrigierte molare Wasser zu Tensid-Verhältnis kann somit mit

$$W_i = W \left(1 - \gamma_U \frac{1 - \Phi}{\Phi} \left(W \frac{M_W}{\rho_W} \frac{\rho_O}{M_T} + \frac{\rho_O}{\rho_T} \right) \right)^{-1} \quad (4.12)$$

berechnet werden. An die Kernradien in Abbildung 4.15 wurde die Gleichung $r_C = a \cdot W_i(\Phi, \gamma_u) + b$ global für alle Messreihen angepasst. Die schwarzen Linien zeigen die erhaltene Radianabhängigkeit für die drei unterschiedlichen Tröpfchen-Volumenanteile. Sie beschreiben die Kernradien gut. Man erhält als Unimeranteil in der Ölphase $\gamma_U = m_U/m_O = 0,045 \pm 0,004$ bzw. $\gamma_{U,O} = m_U/(m_O + m_U) = 0,043 \pm 0,004$ wie in Abschnitt 2.2.2 eingeführt. Dieser Wert liegt deutlich höher als der von *Burauer et al.* [31] berichtete Wert (0,012), allerdings ist zu beachten, dass der Autor diesen Wert bei $\bar{T} = 12,8^\circ\text{C}$ bestimmt hat. Die Lipophilität des Tensides steigt mit der Temperatur, so dass zu erwarten ist, dass bei den

Temperaturen, bei denen die Tröpfchenradien bestimmt wurde, mehr Tensidmoleküle als Unimere in Octan gelöst sind.

Mit der so bestimmten Unimerlöslichkeit und Gleichung (4.12) wurden die korrigierten Wasser-zu-Tensid-Verhältnisse der Mikroemulsionströpfchen berechnet. Die Kernradien in Abhängigkeit von W_i finden sich in Abbildung 4.16. Die Radien fallen nun wie erwartet für alle Tröpfchen-Volumenanteile aufeinander und verhalten sich linear,

$$r_C = (1,67 \pm 0,06) \text{ \AA} \cdot W_i + (12,4 \pm 0,8) \text{ \AA}. \quad (4.13)$$

Der y-Achsenabschnitt entspricht der in Abschnitt 4.2 bestimmten Länge des Ethylenoxid-Kopfes des Tensides und unterstützt damit die Gültigkeit des Modelles, das zur Beschreibung der Streudaten verwendet wurde. Mit Gleichung (2.18) kann die Fläche pro Tensidmolekül an der Wasser-Grenzfläche zu $a_T = (53,7 \pm 1,9) \text{ \AA}^2$ bestimmt werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der für $C_{12}E_5$ bestimmten Grenzfläche pro Molekül in Höhe von $(46 \pm 2) \text{ \AA}^2$ [24].

Der Tröpfchenradius der Mikroemulsionströpfchen verhält sich also wie erwartet linear mit dem Wasser-Tensid-Verhältnis, wenn dieses nur auf die an der Mizellbildung beteiligten Tensidmoleküle bezogen wird.

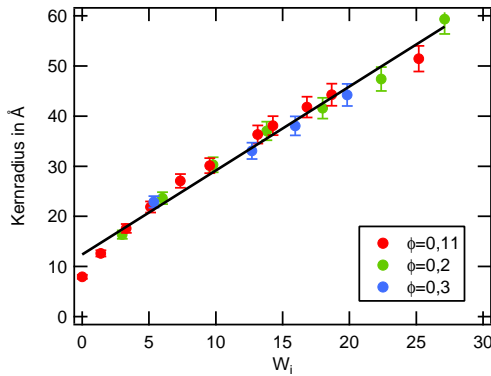


Abbildung 4.16.: Kernradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit des korrigierten Wasser-zu-Tensid-Verhältnisses W_i

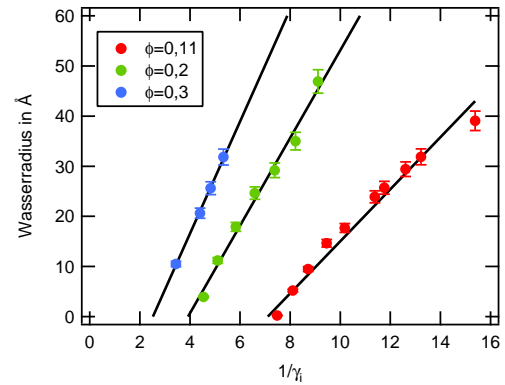


Abbildung 4.17.: Wasserradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit des korrigierten inversen Tensidanteils γ_i

Mithilfe von Gleichung (2.43) wurde der Massenanteil γ_i des an der Grenzflächenbildung beteiligten Tensides bezogen auf die komplette Probe berechnet. Die erhaltenen Wasserradien (der über Kleinwinkelröntgenstreuung bestimmte Kernradius um die EO-Köpfe des Tensides korrigiert) werden in Abbildung 4.17 in Abhängigkeit von γ_i^{-1} gezeigt. Für die einzelnen Φ -Reihen ist eine lineare Abhängigkeit erkennbar. Diese Proportionalität der Domänengröße einer Mikroemulsion zu γ_i^{-1} ist für bikontinuierliche als auch sphärische Strukturen bekannt [35].

Die Steigungen der eingezeichneten Geraden sind in guter Näherung proportional zu Φ und die Schnittpunkte mit der γ_i^{-1} -Achse antiproportional zu Φ . Dies lässt sich damit verstehen, dass die durch das Tensid gebildete, optimale Grenzfläche in der ganzen Probe von der Anzahl der Mikroemulsionströpfchen abhängt. Diese hängt von der Volumenkonzentration

der Tröpfchen ab. Bei Hinzugabe von Tensid bildet das System eine optimale Grenzfläche durch Verkleinern der Tröpfchenradien.

Das Inverse der Nullstelle der Wasserradien gibt die Tensidkonzentration an, um Mizellen einer bestimmten Volumenkonzentration zu erhalten. Mittels einer Extrapolation zu $\Phi = 0$ wäre es theoretisch möglich, die kritische Mizellkonzentration in Öl zu bestimmen. Da sich diese jedoch in der Größenordnung von Promille bezogen auf die Massen befindet, ist das Verfahren zu ungenau.

Auswirkung der Unimer-Löslichkeit auf das Phasendiagramm

Die im vorigen Abschnitt diskutierte Unimer-Löslichkeit des Tensides in der Matrix hat Auswirkungen darauf, welche Mischungsverhältnisse von Wasser zu Tensid zu einem Mikroemulsionssystem führen. Ausgehend von Gleichung 4.11 kann das Verhältnis der gelösten Unimere zur Gesamtzahl der in einer Probe vorhandenen Tensidmoleküle berechnet werden:

$$\frac{N_U}{N_T} = \gamma_U \frac{1 - \Phi}{\Phi} \left(W \frac{M_W}{\rho_W} \frac{\rho_O}{M_T} + \frac{\rho_O}{\rho_T} \right) \quad (4.14)$$

Je kleiner das Verhältnis Φ des Gesamtvolumen aller Tröpfchen zur gesamten Probe ist, desto größer ist der Anteil der Unimer-gelösten Tensidmoleküle an der Gesamtheit der Tensidmoleküle. Das Verhältnis steigt außerdem mit dem molaren Wasser-zu-Tensid-Verhältnis W . Ist $\frac{N_U}{N_T} \geq 1$, so stehen keine Tensidmoleküle für die Bildung von Tröpfchen zur Verfügung und das System muss eine andere Struktur ausbilden. In Abbildung 4.18 wurde das Verhältnis $\frac{N_U}{N_T}$ für verschiedene Werte von W und Φ dargestellt. Im schraffierten Bereich ist die Bildung einer einphasigen Tröpfchenstruktur aufgrund der vorhergegangenen Überlegungen nicht möglich. Tatsächlich konnten im Experiment Systeme in der Tröpfchenphasen mit kleinen Φ und entsprechend großen W nicht präpariert werden. Auch wenn für eine quantitative Bestätigung der über die Unimerlöslichkeit vorgegebenen Stabilitätsgrenze von Mikroemulsionen im Rahmen dieser Arbeit keine ausreichenden experimentellen Daten vorliegen, bestätigen die Beobachtungen den Sachverhalt zumindest qualitativ.

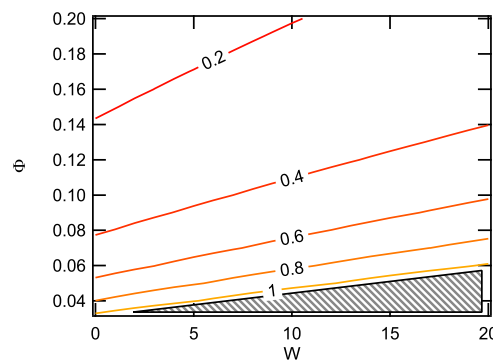


Abbildung 4.18.: Konturplot von $\frac{N_U}{N_T}$ (vgl. Gleichung 4.14) in Abhängigkeit von W und Φ . Im schraffierten Bereich ist $\frac{N_U}{N_T} \geq 1$.

4.4 Untersuchung der Temperaturstabilität der Tröpfchenphase

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden die Proben der $\Phi = 0,2$ -Reihe bei verschiedenen Temperaturen an der *Kratky-Kompaktkamera* untersucht. Dabei wurde die erste Messung einer Probe bei 22°C und dann weitere Messungen mit einer Temperaturdifferenz von je $\Delta T = 2$ K durchgeführt. Die höchste untersuchte Temperatur war für jede einzelne Probe 40°C. Nach dem Erreichen einer Temperatur und vor dem Beginn der Röntgenstreuung wurde der Probe eine halbe Stunde Zeit gelassen, in den Gleichgewichtszustand zu gelangen.

Abbildung 4.19 zeigt die erhaltenen Streukurven exemplarisch für $W = 17$ bei steigenden Temperaturen. Sie zeigen die für Streuung an polydispersen Sphären charakteristische Form. Die Streukurven sind für Temperaturen unterhalb von $T = 30^\circ\text{C}$ nahezu identisch, so dass man darauf schließen kann, dass die Temperatur in diesem Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Struktur der Mikroemulsion hat. Oberhalb von $T = 30^\circ\text{C}$ beobachtet man jedoch, dass die Streukurven zu größeren q -Werten schieben. Dies bedeutet, dass die streuenden Strukturen kleiner werden.

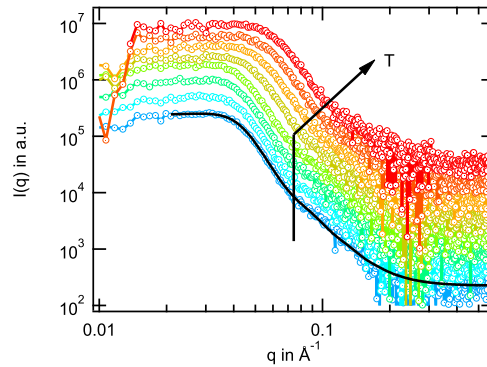


Abbildung 4.19.: Röntgenkleinwinkelstreudaten der $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{Octan}/\text{Wasser}$ mit $\Phi = 0,2$ bei $W = 17$ unter Variation von T . Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

Um den Effekt zu quantifizieren, wurde an die temperatur-abhängigen Röntgenstreudaten analog zum Vorgehen im vorherigen Kapitel ein Kugel-Formfaktor mit Harte-Kugel-Strukturfaktor angepasst. Die erhaltenen Tröpfchenradien sind in Abbildung 4.20 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Tröpfchenradien sind für die drei Mischungen mit dem kleinsten untersuchten W innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs nahezu konstant. In den Systemen mit $W > 8$ (orangene Kurve und darüber) gibt es im untersuchten Temperaturbereich eine kritische Temperatur, ab der der gemessene Tröpfchenradius mit wachsender Temperatur kleiner wird. Oberhalb der kritischen Temperatur fallen die Tröpfchenradien aller Proben auf einen gemeinsamen Wert.

Einzelne Proben wurden in einem Probengläschen in einem Wasserbad über die kritische Temperatur erwärmt. Optische Inspektion der Proben oberhalb der kritischen Temperatur zeigt, dass die betroffenen Proben zweiphasig vorliegen. Durch die aufeinander fallenden gemessenen Tröpfchenradien lässt sich also die Phasengrenze zwischen einphasiger Mikro-

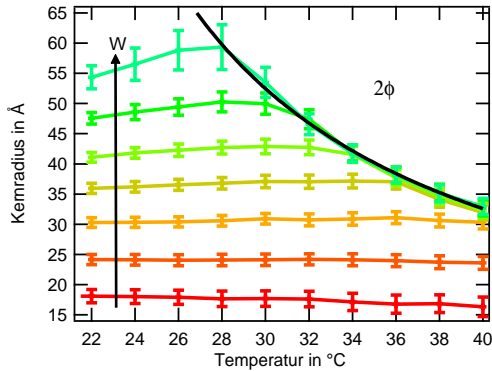


Abbildung 4.20.: Temperaturabhängige Kernradien der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$

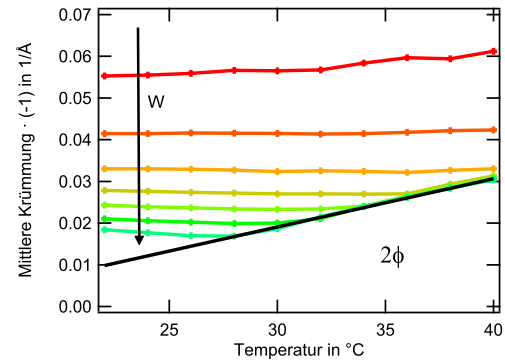


Abbildung 4.21.: Temperaturabhängige Tensidkrümmung der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$

mulsion und der $\bar{2}$ -Phase bestimmen, bei der eine Mikroemulsion mit einer Überschuss-Phase Wasser vorliegt.

Ein Mikroemulsionsystem nahe der Phasengrenze zwischen einphasiger und $\bar{2}$ -Phase verhält sich wie ideale Kugeln [82, 85]. Da im zweiphasigen System eine Wasser-Überschuss-Phase existiert, aus der die Mikroemulsionströpfchen freies Wasser aufnehmen können, stellt sich in der $\bar{2}$ -Phase und damit an der gefundenen Phasengrenze ein optimaler Tröpfchenradius ein, der die Krümmungsenergie der Tensidschicht minimiert. Die mittlere Tensidkrümmung $H = 1/r$ dieses optimalen Radius ist proportional zur spontanen Krümmung der Tensidschicht [86] und hängt linear von der Temperatur ab [34], so dass $H \propto (T_C - T)$ gilt. Bei $T = T_C$ hat das Tensid keine bevorzugte Krümmung und versucht, lamellare oder bikontinuierliche Strukturen auszubilden.

In Abbildung 4.21 wird die mittlere Tensidkrümmung der Mikroemulsionströpfchen gezeigt. Im einphasigen Tröpfchenbereich sind die Krümmungen weitestgehend konstant, fallen dann aber bei Erreichen der Phasengrenzen alle auf eine Gerade, an die die Gleichung

$$H(T) = a(T_C - T) \quad (4.15)$$

angepasst wurde. Man erhält für die Gerade die beiden Parameter $a = (1,16 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $T_C = (13,5 \pm 0,8)^\circ \text{C}$. Die ermittelte Temperatur entspricht der Phaseninversionstemperatur des Tensids. Die Proportionalitätskonstante a wurde für das ähnliche Tensid $C_{12}E_5$ zu $a = (1,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt [17] und ist somit leicht kleiner bei Tensidmolekülen mit vier EO-Einheiten im Tensidkopf ($C_{12}E_4$) als bei Tensidmolekülen mit fünf EO-Gruppen ($C_{12}E_5$). Dies erscheint plausibel, da die Tensidkrümmung in besonderem Maße durch die Löslichkeit der Ethylenoxid-Gruppe in Wasser bestimmt wird.

Abbildung 4.22 zeigt die Kernradien der Mikroemulsionströpfchen in Abhängigkeit des Massenanteils des Tensids, γ , und der Temperatur. Die Auftragung entspricht dem in Abschnitt 2.2 diskutierten Fischplot. Allerdings ist zu beachten, dass das Öl zu Wasser-Verhältnis zwischen $\alpha \approx 0,85 - 0,95$ schwankt. Dennoch erkennt man deutlich die Grenzlinie zwischen Mikroemulsion und $\bar{2}$ -Phase, die als gestrichelte Linie angedeutet ist. Im einphasigen Bereich ist der Tröpfchenradius bei einem bestimmten Tensid-Massenanteil für

alle Temperaturen weitgehend konstant. Bei Erreichen der Phasengrenze knicken die Linien mit konstanten Radius ab und verlaufen im zweiphasigen Bereich parallel zu x-Achse. Die Tröpfchenradien bzw. die Tensidkrümmung ist dann nur noch von der Temperatur und nicht mehr vom Massenanteil des Tensids abhängig.

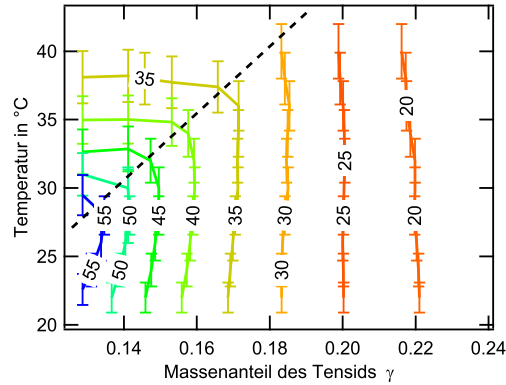


Abbildung 4.22.: Kernradien in Abhängigkeit von Massenanteil des Tensids und Temperatur. Die Ziffern geben die Kernradien in Å an.

4.5 Ergebnisse weiterer experimenteller Methoden

Die in diesem Kapitel untersuchten Mikroemulsionssysteme wurden im Rahmen weiterer experimenteller Methoden untersucht. Einige der Ergebnisse sollen hier vorgestellt und diskutiert werden.

Zur raschen Bestimmung von Phasengrenzen wurde eine Licht-Transmissionsanlage⁴ aufgebaut, die mit einer CCD-Kamera durch eine temperierbare Probe gestreutes Laserlicht detektiert. Anhand der detektierten Intensität kann festgestellt werden, ob das untersuchte System im einphasigen Zustand vorliegt oder, erkennbar durch eine Trübung der Probe und damit einer Streuung des Lichts, die Probe entmischt.

Abbildung 4.23 zeigt das Ergebnis einer Licht-Transmissionmessung an einer Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ und $W = 18$. Zwischen den beiden markierten Temperaturen ist die detektierte Intensität nahezu konstant und minimal. Die Probe liegt im transparenten, einphasigen Zustand vor und streut kaum Licht auf die CCD-Kamera. Wird die Probe erwärmt, so steigt bei einer kritischen, oberen Temperatur die detektierte Intensität sprunghaft an. Durch das Ausfallen der Wasser-Überschuss-Phase wird die Mikroemulsion am Phasenübergang trüb. Der darauf folgende Abfall der Intensität ist auf eine verminderte Trübung zurückzuführen, wenn sich der zweiphasige Zustand eingestellt hat.

Die untersuchte Probe zeigt ebenfalls eine untere kritische Temperatur. Dort steigt die detektierte Intensität nur leicht an. Die untersuchte Mikroemulsion sollte in diesem Temperaturbereich bikontinuierliche oder lamellare Phasen ausbilden. Kleinwinkelröntgenstreuungsmessungen unterstützen diese Annahme. Der Anstieg der Intensität lässt sich dann damit

⁴ Der Aufbau der Licht-Transmissionsanlage und die im folgenden vorgestellten Messungen erfolgten im Rahmen der Master-Thesis von Herrn Andreas Barz.

erklären, dass sich in der Probe Strukturen in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht ausbilden, die zu einer Streuung des Lichtes beitragen. Die bleibt jedoch homogen und weitestgehend transparent. Mit dem bloßen Auge lässt sich ein leichtes bläuliches Schimmern der Probe erkennen.

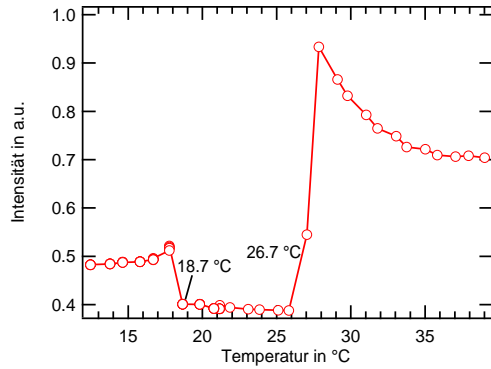


Abbildung 4.23.: Exemplarische Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der Licht-Transmission einer Probe ($W = 18$; $\Phi = 0,2$)

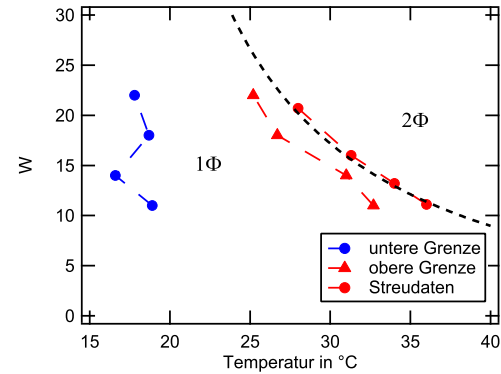


Abbildung 4.24.: Phasengrenzen der $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ bestimmt mit Hilfe von Licht-Transmissionsmessungen. Die schwarz gestrichelte Kurve ist die in Abschnitt 4.4 bestimmte und diskutierte Phasengrenze.

Abbildung 4.24 zeigt die mit Licht-Transmissionsmessungen bestimmten Phasengrenzen der $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$. Der beobachtete einphasige Bereich stimmt bis eine Temperaturdifferenz von ca. zwei Kelvin mit dem in der Kleinwinkelröntgenstreuung beobachtete einphasige Temperaturbereich überein. Der Temperatur-Unterschied wird auf verschiedene Temperatur-Kalibrationen beider Versuchsaufbauten zurückgeführt.

Eine weitere experimentelle Methode, um Mikroemulsionen zu untersuchen, ist dielektrische Spektroskopie⁵. Durch das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes wird die dielektrische Funktion einer Probe untersucht. Auf diese Weise ist es möglich, über die Dynamik von elektrischen Dipolen auf die Dynamik der Strukturen von Mikroemulsionen zu schließen.

Aus den Messdaten der dielektrischen Spektroskopie kann die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 einer Probe erhalten werden. Sie ist in Abbildung 4.25 für das bereits besprochene System mit $\Phi = 0,2$ und $W = 18$ dargestellt. Ausgehend von der Raumtemperatur steigt die Leitfähigkeit des Systems bei Erhöhung der Temperatur langsam an und erreicht bei ca. 33°C ein Maximum. Diese Temperatur liegt im Bereich der Phasengrenze, die über Röntgenstreu-Messungen ermittelt wurde. Der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit bei ca. 19°C fällt mit dem oben diskutierten Phasenübergang zu bikontinuierlichen oder lamellaren Strukturen zusammen.

Abbildung 4.26 zeigt die Leitfähigkeit von Mikroemulsionen mit vier verschiedenen W ($W = 11; 14; 18; 22$) bei konstantem $\Phi = 0,2$ in der Tröpfchenphase im einphasigen Bereich. Die Leitfähigkeiten steigen bei allen untersuchten Proben linear mit der Temperatur. Gleichzeitig beobachtet man, dass die Leitfähigkeit sinkt, je größer die Tröpfchenradien sind. Im folgenden soll die Radianabhängigkeit der Leitfähigkeit kurz diskutiert werden.

⁵ Die hier vorgestellten Daten entstanden im Rahmen der Master-Thesis von Herrn Andreas Bischof.

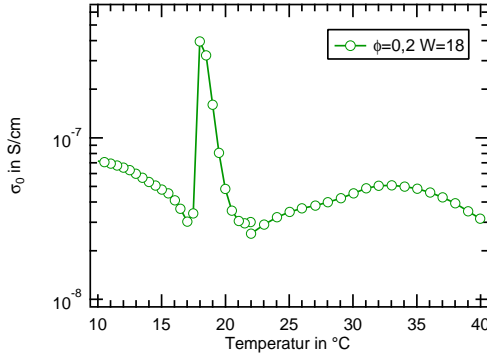


Abbildung 4.25.: Temperaturabhängige Leitfähigkeit der $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ und $W = 18$

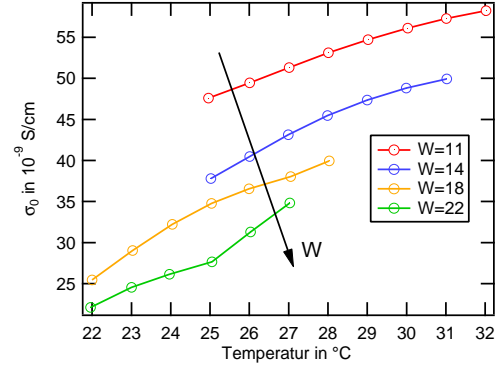


Abbildung 4.26.: Leitfähigkeiten der Mikroemulsion $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ in der Tröpfchenphase

Die Leitfähigkeit einer Mikroemulsion in der Tröpfchenphase kann äquivalent zur der einer verdünnten Elektrolyt-Lösung behandelt werden, so dass für die Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = \frac{\rho e^2}{6\pi\eta r} \langle z^2 \rangle \quad (4.16)$$

gilt [87]. In der Gleichung ist $\rho = \Phi/V_{tr}$ die Anzahl an Tröpfchen pro Einheits-Volumen, r der Radius eines Tröpfchens und z die Überschuss-Ladung eines Tröpfchens. Im Mittel sind die Tröpfchen der Mikroemulsion ungeladen und $\langle z \rangle = 0$, so dass hier die mittlere quadratische Ladung in die Leitfähigkeit eingeht. Damit ein einzelnes Tröpfchen eine von Null verschiedene Ladung aufweisen kann, muss mindestens eines der N im Tröpfchen befindlichen Ionen in ein anderes Tröpfchen fluktuieren. Da im hier vorliegenden Fall Mikroemulsionen mit nicht-ionischem Tensid betrachtet werden, wird die Anzahl der Ionen hauptsächlich durch die Autoprotolyse von Wasser sowie Verunreinigungen der Probe bestimmt und man erwartet, dass N klein ist. Die Schwankung von N im Tröpfchen ist daher hauptsächlich statistisch begründet, so dass

$$z \propto \sqrt{N} \quad (4.17)$$

Die Anzahl der Ionen N ist proportional zum Volumen des Tröpfchens, so dass folgt:

$$\sigma_0 = \frac{\Phi e^2 \nu}{6\pi\eta r} \quad (4.18)$$

ν ist hier der Proportionalitätsfaktor und hat die Einheit Teilchen pro Volumen. Die Leitfähigkeit einer nicht-ionischen Mikroemulsion steigt also mit dem Inversen des Tröpfchenradius.

Abbildung 4.27 zeigt die Leitfähigkeiten der untersuchten Mikroemulsionen in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die vorher hergeleitete Abhängigkeit $\sigma_0 \propto r^{-1}$ ist erfüllt. Für alle Temperaturen liegt ν in der Größenordnung 10^{-8} 1/\AA^3 und ist wie erwartet klein, liegt jedoch deutlich über der Ionenkonzentration durch Autoprotolyse von Wasser ($c_{OH^-} = 10^{-7} \text{ Mol/L} \hat{=} 6,022 \cdot 10^{-11} \text{ 1/\AA}^3$).

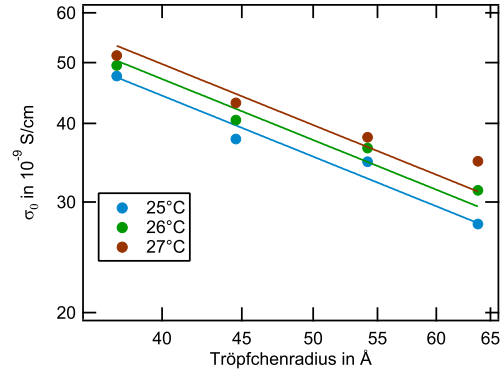


Abbildung 4.27.: Leitfähigkeit von nicht-ionischen Mikroemulsionen ($\Phi = 0,2$) in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius

Im aktuellen Abschnitt wurden Ergebnisse weiterer experimenteller Methoden zur Untersuchung von Mikroemulsionen gezeigt. Die vorgestellten Daten fügen sich in das in den vorhergehenden Kapiteln gewonnene Bild einer nicht-ionischen Mikroemulsion in der Tröpfchenphase. Im folgenden Abschnitt sollen nun Unterschiede des Systems zu anionischen Mikroemulsionen mit dem Tensid AOT herausgearbeitet werden.

4.6 Vergleich mit AOT-Mikroemulsionen

Neben den bisher diskutierten Mikroemulsionen mit nicht-ionischem Tensid, bilden Mikroemulsionen mit anionischem Tensid eine weitere für Forschung und Anwendung relevante Klasse von Mikroemulsionssystemen. Insbesondere Systeme, in denen das Tensid AOT verwendet wurde, wurden ausgiebig untersucht.

Die chemische Struktur von AOT wurde bereits in Abbildung 2.1 gezeigt. Durch das Volumenverhältnis zwischen dem kleineren hydrophilen und dem größeren hydrophoben Molekülteil kann sich die resultierende Molekülgeometrie vereinfacht als keilförmig vorgestellt werden. Eine AOT-Tensidschicht ist bei Raumtemperatur zur polaren Komponente gekrümmt. Die Fläche pro AOT-Molekül an einer Wassergrenzfläche beträgt bei Raumtemperatur $A_{\text{AOT}} \approx 65 \text{ Å}^2$ [32, 33].

Ein signifikanter Unterschied zwischen AOT und Tensiden der Klasse C_iE_j ist eine deutlich komplexere Abhängigkeit der Tensidkrümmung von der Temperatur. Für $C_{12}E_4$ wurde in Abschnitt 4.4 diskutiert, dass das Tensid für niedrige Temperaturen zum Öl gekrümmt ist und bei hohen Temperaturen zum Wasser. Die mittlere Krümmung verhält sich dabei näherungsweise linear mit der Temperatur [88, 89].

Dagegen wird die Tensidkrümmung im Falle des AOT durch mehrere konkurrierende Einflüsse bestimmt. Zuerst verursacht die im vorherigen Absatz diskutierte Molekülgeometrie bei Raumtemperatur eine Krümmung der Tensidschicht zum Wasser. Die Krümmung der Tensidschicht ist in diesem Fall per Definition negativ. Wird die Temperatur einer Tensidschicht erhöht, so erhöht sich die Fläche pro AOT-Molekül an der Grenzfläche zwischen polarem und unpolarem Medium. Dies geschieht zum einen aufgrund einer stärker werdenden Kopf-Kopf-Repulsion der Tensidmoleküle untereinander [90]. Zum anderen

quellt der hydrophobe Tensidteil des AOT-Moleküls. In ternären System bestehend aus Decan, Reinstwasser und AOT, wird die Vergrößerung des hydrophilen Kopfes aufgrund der Kopf-Kopf-Repulsion durch die Quellung des hydrophoben Tensidteils überkompensiert, so dass eine Temperaturerhöhung zu einer Verkleinerung der Tensidkrümmung und kleineren Tröpfchenradien führt [91]. In ternären Systemen, in denen die Wasserphase mit zusätzlichen Ionen angereichert wird, ist dagegen das Wachstum des resultierenden Volumens des hydrophilen Kopfes aufgrund der Kopf-Kopf-Repulsion größer, so dass eine Temperaturerhöhung hier dazu führt, dass die (zunächst negative) Tensidkrümmung größer wird, das Tensid eine Phaseninversion durchläuft und schließlich zum Öl hin gekrümmt ist. Die Phaseninversionstemperatur von AOT in einer 0,46w% NaCl-Lösung liegt beispielsweise bei 52°C [92].

Das Phasenverhalten von ternären Systemen bestehend aus AOT, Wasser und einem Alkan ist wie im Falle der nicht-ionischen Systeme sehr vielfältig. Abhängig von Temperatur und Mengenverhältnis der Komponenten werden unterschiedlichste Mikrostrukturen ausgebildet. Es wurden Zylinder [93,94] und bikontinuierliche Strukturen [95] sowie eine lamellare Phase [11] beobachtet. AOT-Mikroemulsionen bilden über einen weiten Bereich des Phasendiagramms eine inverse Tröpfchen-Phase aus, die Inhalt zahlreicher Arbeiten ist [96].

Wie auch in den bisher diskutierten nicht-ionischen Mikroemulsionen ist der Tröpfchenradius einer AOT-Mikroemulsion, die inverse Mizellen ausbildet, vom molaren Wasser-zu-Tensid-Verhältnis W abhängig. Die zu Gleichung (2.18) führenden Überlegungen gelten in beiden Fällen. Anders als bei den vorgestellten $C_{12}E_4$ -Mikroemulsionen, deren Tröpfchenradius in der 1-Phase temperaturunabhängig ist, muss im AOT-System eine Temperaturabhängigkeit des Tröpfchenradius berücksichtigt werden [53]. *Domschke et al.* finden in einer umfangreichen Studie

$$r_C(W, T) = \left(4,13 \text{ \AA} - 0,01 \frac{\text{\AA}}{\text{K}} \cdot T \right) \cdot W \quad (4.19)$$

für den Kernradius [91]. Eine Φ -Abhängigkeit wie der in dieser Arbeit diskutierten $C_{12}E_4$ -Mikroemulsion wurde nicht beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Unimier-Löslichkeit von AOT in der unpolaren Phase deutlich kleiner ist als im Fall der nicht-ionischen Tenside.

Wird eine AOT-Mikroemulsion über eine kritische obere Temperatur erwärmt oder unter eine untere kritische Temperatur gekühlt, so tritt auch bei diesem System eine Phasenseparation auf. Die Mechanismen, die zum Ausscheiden von Wasser in eine weitere Phase führen, sind jedoch verschieden von denen einer nicht-ionischen Mikroemulsion.

Bei Temperaturen unterhalb der unteren Phasengrenze schrumpfen die Tröpfchen und überschüssiges Wasser wird aus den Tröpfchen in eine zweite Phase ausgestossen [96,97]. Die verbleibenden Mikroemulsionströpfchen haben einen Kernradius, der für alle Wasser-zu-Tensid-Verhältnisse einem nur von der Temperatur abhängigen maximalen Radius entspricht. Der maximale Radius wird bestimmt durch die Unterkühlbarkeit von Wasser in eingeschränkter Geometrie. Je kleiner das Tröpfchen, umso tiefer kann das eingeschlossene Wasser unterkühlt werden. Das Ausstossen von Wasser an der unteren Phasengrenze geschieht daher durch die Kristallisation von unterkühltem Wasser [91,98].

Erwärmt man die Tröpfchenphase einer AOT-Mikroemulsion, so bilden die Tröpfchen Cluster. Das Eintreten einer dynamischen Perkolation lässt sich über Leitfähigkeitsmes-

sungen nachweisen [6, 99]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu verstärkter Aggregation der Tröpfchen. Dies lässt sich beispielsweise am Strukturfaktor bei Kleinwinkel-Streuexperimenten nachweisen [91]. Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten des im Tröpfchen eingeschlossenen Wassers zeigen, dass die Tröpfchen während der Perkolation geschlossen sind und erst bei einem weiteren Temperaturanstieg sich bikontinuierliche Strukturen ausbilden [95].

Das Phasendiagramm einer nicht-ionischen Mikroemulsion lässt sich mithilfe des in Kapitel 2.2 vorgestellten Fischplots (vgl. Abbildung 2.5) verstehen. Durch die anionische Natur von AOT ist dessen Tensidkrümmung und damit das Phasendiagramm empfindlich auf Verunreinigungen, insbesondere auf Ladungsträger [100, 101]. Die einfache Vorstellung eines „umgedrehten Fischplots“ kann daher irreführend sein [13].


Eine Studie mit verschiedenen Alkylbenzolen als Öl zeigt, dass das Phasenverhalten der Mikroemulsion bei Variation der unpolaren Komponente grundsätzlich erhalten bleibt, die Phasengrenzen jedoch verschoben werden können [99], eine Eigenschaft, die auch nicht-ionische Mikroemulsionen zeigen [35]. Bemerkenswert ist außerdem, dass sich aufgrund der Molekülgeometrie bei sehr großen molaren Wasser-zu-Tensid-Verhältnissen W stabile Tröpfchenphasen ausbilden: So ist es möglich, abhängig vom verwendeten Öl, stabile Systeme mit $W = 100$ zu präparieren [102].

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden umfangreiche Kleinwinkelröntgenstreu-Untersuchungen am ternären System aus $C_{12}E_4$, Octan und Wasser vorgestellt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Bei Temperaturen über 20°C bilden sich in den untersuchten Systemen sphärische Wasser in Öl-Mikroemulsionströpfchen aus. Die erhaltenen Streudaten lassen sich mit einem einfachen Kugel-Formfaktor gut beschreiben. Der Tröpfchenradius für eine Komposition ist über einen gut bestimmbaren Temperaturbereich konstant.
- Die Tröpfchenradien lassen sich für alle Tröpfchen-Volumenanteile aus der Komposition des Systems berechnen, wenn das molare Wasser-zu-Tensid-Verhältnis um die als Unimer in der Matrix gelösten und damit nicht an der Grenzflächenbildung beteiligten Tensidmoleküle korrigiert werden.
- Es gibt eine obere kritische Temperatur, oberhalb der das ternäre System Wasser ausstößt, das nicht mehr in den Tröpfchen gelöst werden kann. Neben der Überschuss-Wasserphase liegt weiterhin eine Phase mit Tröpfchen vor, deren Radius der bevorzugten Krümmung des Tensides entspricht. Die Temperatur der Phasengrenze hängt von der Komposition des Systems und der Phaseninversionstemperatur des Tensides ab.
- Messungen der Licht-Transmittivität und der Leitfähigkeit der Proben unterstützen das Bild sphärischer Mikroemulsionströpfchen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Studie vermittelt ein detailliertes Verständnis des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen aus $C_{12}E_4$, Octan und Wasser in der inversen Tröpfchenphase. Gemeinsam mit den vorgestellten Ergebnissen zu anionischen Mikroemulsionen



können so Unterschiede in der Struktur untersucht werden, die durch Zugabe eines Polymeren in das Tröpfchen resultieren. Dies ist Inhalt des nächsten Kapitels.

5 Struktur polymerbeladener nicht-ionischer und anionischer Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase

Nachdem im vorhergegangenen Kapitel die Gleichgewichtsstruktur nicht-ionischer Mikroemulsionen detailliert untersucht wurde, sollen diese nun mit einem Polymer beladen werden. Zum Vergleich des Verhaltens werden zusätzlich Mikroemulsionen basierend auf dem anionischen Tensid AOT präpariert und dabei Tröpfchengröße und Polymerkonzentration in den Tröpfchen wie im nicht-ionischen Fall gewählt. Die mittlere Anzahl an Polymermolekülen in einem Mikroemulsionströpfchen wird in folgenden als z bezeichnet. Das in die Tröpfchen eingebrachte Polymer ist Polyethylenglycol (PEG) mit einer mittleren Molekularmasse von 1500 g/Mol. Der Trägheitsradius des Polymeren unter θ -Bedingungen wurde zu 14 Å abgeschätzt [103]. Die Abschätzung wurde mittels einer SANS-Messung bestätigt, die im Rahmen des Abschnitts 5.3 gezeigt wird. Die präparierten Tröpfchenradien der Mikroemulsionen waren in allen Proben größer als der Trägheitsradius des Polymeren.

Mittels Kleinwinkelneutronenstreu-Experimenten wird die Struktur dieser Proben untersucht. Die erhaltenen Streukurven werden in diesem Kapitel diskutiert. Es zeigt sich, dass das in Abschnitt 3.1.4 besprochene Modell angepasst werden muss, um die Daten sinnvoll zu beschreiben. Die notwendigen Anpassungen am Modell werden in Abschnitt 5.4 beschrieben. Darauf folgt eine Diskussion der aus der Beschreibung gewonnenen Parameter. Dabei sind insbesondere die ermittelten Tröpfchenradien und die Polydispersität der Probe interessant.

Nach der Vorstellung der experimentellen Details soll zunächst allerdings der Frage nachgegangen werden, ob die Zugabe von Polymer das Phasendiagramm und insbesondere die Temperaturstabilität der C₁₂E₄-Mikroemulsion ändert. Zur Klärung dieser Frage wurden Kleinwinkelröntgenstreuexperimente durchgeführt.

5.1 Experimentelle Details

Die in diesem Kapitel untersuchten Mikroemulsionsproben mit Polymerbeladung wurden wie in Anhang B beschrieben präpariert. Die zur Berechnung der Polymerkonzentration in der Wasser-Polymer-Lösung benötigten Tröpfchenradien wurden mit Hilfe der im vorherigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse bestimmt.

Die Proben für Kleinwinkelneutronenstreuung wurden für die Messungen in spezielle Küvetten der Firma *Hellma Analytics* gefüllt. Sie besteht aus zwei parallelen Platten mit einem Abstand von 1 mm, deren Zwischenraum mit der Probe ausgefüllt wird. Die Küvetten werden mit zwei Deckeln und Parafilm-Laborband verschlossen, um ein Verdunsten der Probe zu vermeiden.

Die Kleinwinkelneutronenstreu-Versuche wurden an den im folgenden beschriebenen Anlagen *KWS-1* und *D11* im Rahmen zweier Messzeiten durchgeführt. Der Aufbau eines

SANS-Experimentes besteht aus einer Neutronenquelle, die Neutronenstrahlung liefert. Die Neutronen passieren einen Monochromator und ein Kollimationssystem und treffen auf die Probe, an der sie gestreut werden. Die gestreuten Neutronen werden in einem Detektor raumwinkelabhängig detektiert.

Zur Normierung auf absolute Intensitäten wurden zusätzlich zu den Messung an den Proben die Streuung einer leeren Probenzelle, einer Referenzprobe sowie die Dunkelzählrate des Detektors aufgenommen. Mit Hilfe der gemessenen Intensitäten der Probe I_P , der Referenzprobe I_R , der Dunkelzählrate I_D , der leeren Probenzelle I_{LP} und der leeren Referenzprobenzelle I_{LR} , deren Transmittivitäten T_i und den Dicken der Probe d_P und Referenzprobe d_R folgt

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_P = a \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_R^{\text{real}} \frac{\left(\frac{I_P - I_D}{T_P} - \frac{I_{LP} - I_D}{T_{LP}}\right) d_P^{-1}}{\left(\frac{I_R - I_D}{T_R} - \frac{I_{LR} - I_D}{T_{LR}}\right) d_R^{-1}} \quad (5.1)$$

für den normierten Streuquerschnitt der Probe [104]. $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_R^{\text{real}}$ ist der tatsächliche Streuquerschnitt der Referenzprobe und a ein Skalierungsfaktor, der unterschiedliche Instrumenteneinstellungen bei der Messung von Referenzprobe und eigentlicher Probe berücksichtigt, um eine zu niedrige Zählrate der Referenzprobe auszugleichen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Detektoren lieferten alle ein zweidimensionales Detektorbild. Dies wurde polartransformiert, bezüglich dem Betrag von q gemittelt und schließlich ausgewertet.

Die technischen Eigenschaften der beiden SANS-Experimente sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

KWS-1

Das Experiment *KWS-1* (Kleinwinkelstreuung 1) wird vom *JCNS* (Jülich Centre for Neutron Science) und *FRM II* am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (*MLZ*) in Garching betrieben und ist eines von derzeit 25 Versuchsaufbauten am Forschungsreaktor München [105]. Als Neutronenquelle dient ein Reaktorkern mit einer thermischen Nennleistung von 20 MW. Von dort gelangen die Neutronen durch einen Neutronenleiter zum Versuchsaufbau.

Die Wellenlänge der nach der Moderation in Wasser thermischen Neutronen wird mit einem Monochromator auf $\lambda = 4,5 \text{ \AA}$ mit einer Verteilungsbreite $\Delta\lambda/\lambda = 0,1$ eingestellt. Der Neutronenstrahl passiert nun ein Kollimationssystem und trifft dann auf die zu untersuchende Probe. Diese befindet sich in einem beheizbaren Probenhalter für Küvetten. Der transmittierte Strahl trifft hinter der Probe auf den Detektor, einem ^6Li -Szintillationsdetektor mit einer räumlichen Auflösung von $5,3 \times 5,3 \text{ mm}^2$ pro Pixel und 128×128 Kanälen. Er befindet sich in einer evakuierten Röhre und kann in dieser verschoben werden, um Detektor-Proben-Abstände zwischen einem und 20 Metern einzustellen.

In den Versuchen wurden Detektor-Proben-Abstände von 1,5 m, 4 m und 20 m verwendet. Das Kollimationssystem wurde dabei auf eine Länge von 4 m bzw. 8 m im letzteren Fall eingestellt. Der abgedeckte q -Bereich war damit $0,003 \text{ \AA}^{-1} - 0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

Die Kalibrierung auf absolute Intensitäten erfolgte mit einer Referenzprobe aus Polymethylmetacrylat. Die Datenreduktion wurde mit Hilfe einer Software des *FRM II* durchgeführt.

Das *D11* ist ein Kleinwinkelneutronenstreu-Experiment am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Die Neutronen werden von einem 58,3 MW Reaktor geliefert. Der Neutronen-Fluss ist dabei derzeit der größte, der weltweit an Neutronen-Forschungseinrichtungen zur Verfügung steht.

Der Neutronenstrahl wurde auf eine Wellenlänge $\lambda = 4,6 \text{ \AA}$ mit einer Verteilungsbreite $\Delta\lambda/\lambda = 0,09$ monochromatisiert. Das Kollimationssystem wurde mit einer Kollimationslänge von 8 m betrieben.

Die Neutronen treffen auf die Probe, die sich in einem beheizbaren Probenwechsler befindet, der mit verschiedenen Probenküvetten bestückt werden kann. Die zu untersuchende Probe wird durch den Probenwechsler automatisch im Neutronenstrahl positioniert.

Der transmittierte Neutronenstrahl wird in einem ^3He -Gasdetektor mit einer Fläche von $96 \times 96 \text{ cm}^2$ bei $7,5 \times 7,5 \text{ mm}^2$ pro Pixel detektiert. Der Detektor befindet sich in einer evakuierten Röhre und kann darin zu verschiedenen Positionen entlang der Röhre gefahren werden. In den hier vorgestellten Untersuchungen betrug der Abstand zwischen Detektor und Probe entweder 1,2 m oder 8 m. Damit wurde ein q -Bereich zwischen $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,67 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

Die erhaltenen Daten wurden mit einer Software des *ILL* normiert und Untergrund-korrigiert. Die Normierung auf absolute Intensitäten wurde dabei mit einer Wasserreferenzprobe durchgeführt.

5.2 Einfluss des Polymeren auf das Phasendiagramm

Zur Untersuchung des Phasendiagramms der polymerbeladenen Mikroemulsion wurden Mikroemulsionen aus C_{12}E_4 , Octan und Wasser bei $\Phi = 0,2$ präpariert. Die molaren Wasser-zu-Tensid-Verhältnisse wurden dabei den in Abschnitt 4.4 untersuchten Mikroemulsionen entsprechend gewählt ($W = 2; 5; \dots; 17; 20$). Die polare Phase der Mikroemulsion bestand aus einer Polymer-Wasser-Lösung, deren Konzentration jeweils so gewählt wurde, dass sich in einem Tröpfchen mit einem Kernradius, den man für das entsprechende W ohne Polymer erwarten würde, ein Polymermolekül befindet.

Die präparierten Mikroemulsionsproben wurden am *2D-SAXS*-Versuchsaufbau untersucht. Es wurden Streukurven bei Temperaturen zwischen 22°C und 40°C und einer Schrittweite von 2 K aufgenommen. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe eines Kugelformfaktormodells beschrieben. Die für jedes W und jede Temperatur erhaltenen Temperaturen werden in Abbildung 5.1 dargestellt.

Man sieht, dass die präparierte polymerbeladene Mikroemulsion über einen großen Temperaturbereich für ein bestimmtes W einen konstanten Kernradius besitzt. Bei großen Kernradien beginnt dieser ab einer oberen Temperatur zu sinken und fällt mit steigender Temperatur mit den übrigen Kernradien aufeinander. Hier kann, wie im vorhergegangenen Kapitel besprochen, wieder der Übergang der einphasigen Mikroemulsion zu einem zweiphasigen System, bestehend aus einer Phase mit inversen, geschwollenen Mizellen und einer Überschussphase Wasser, beobachtet werden. In die Abbildung wurde als Veranschaulichung des Phasenübergangs eine schwarze Linie gezeichnet. Sie beschreibt den erwarteten Zusammenhang zwischen Tröpfchenradius und Temperatur an der Phasengrenze.

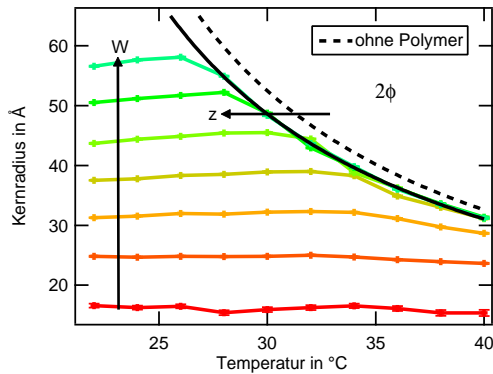


Abbildung 5.1.: Temperaturabhängige Kernradien der mit Polymer beladenen $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$ und $z = 1$. Die gestrichelte Linie ist die Phasengrenze des Systems ohne Polymer.

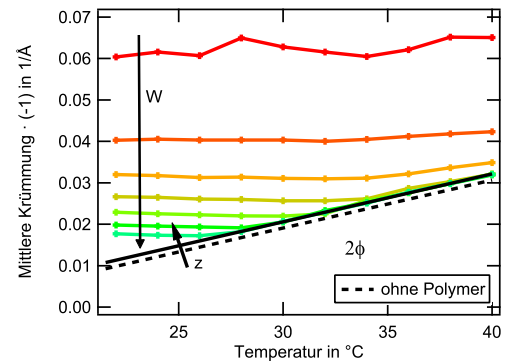


Abbildung 5.2.: Temperaturabhängige Tensidkrümmung der mit Polymer beladenen $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$ und $z = 1$. Die gestrichelte Linie ist die Phasengrenze des Systems ohne Polymer.

Die in Abschnitt 4.4 gemessene Phasengrenze des gleichen Mikroemulsionssystems ohne Polymer wurde als gestrichelte Linie dem Diagramm hinzugefügt. Die Phasengrenze verschiebt sich bei Zugabe von PEG zu niedrigeren Temperaturen. Abbildung 5.2 zeigt die mittlere Krümmung der Mikroemulsionströpfchen in Abhängigkeit der Temperatur. Auf der Phasengrenze fallen alle Punkte auf eine Gerade, die sich mit Gleichung (4.15) beschreiben lässt. Man erhält für die polymerbeladene Mikroemulsion $a = (1,16 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $T_C = (12,2 \pm 0,4)^\circ \text{C}$. In der Abbildung wird mit einer gestrichelten Linie die mittlere Krümmung der Mikroemulsion ohne Polymer gezeigt. Die Steigung a der Gerade, die angibt, wie stark sich die Tensidschicht bei einer Temperaturänderung verformt, ist im polymerfreien und polymerbeladenen Fall identisch. Die für die Mikroemulsion mit $z = 1$ ermittelte kritische Temperatur, bei der die Tensidkrümmung verschwindet, nimmt dagegen von $(13,5 \pm 0,8)^\circ \text{C}$ auf den oben ermittelten Wert ab.

Die Kernradien, die die Mikroemulsionströpfchen jeweils einen Temperaturschritt vor der Phasengrenze einnehmen, wurden zusammen mit den auf gleiche Art erhaltenen Kernradien der nicht-beladenen Mikroemulsion in Abbildung 5.3 über dem molaren Wasser-Tensid-Verhältnis W aufgetragen. Die Kernradien der polymerbeladenen Mikroemulsion verhalten sich linear in W und stimmen mit den Werten der Mikroemulsion ohne PEG überein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zugabe des Polyethylenglycols zum Mikroemulsionssystem bestehend aus $C_{12}E_4$, Octan und Wasser das Phasenverhalten nur leicht verändert. Im untersuchten Temperatur- und Kompositionsbereich lässt sich keine Änderung der Tröpfchenstruktur feststellen. Die Temperatur der Phasengrenze verschiebt sich leicht zu niedrigeren Temperaturen.

5.3 Kleinwinkelneutronenstreuung an polymerbeladenen Mikroemulsionen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde mithilfe der Streuung von Röntgenstrahlung festgestellt, dass sich die Struktur polymerbeladener Mikroemulsionen im untersuchten Temperatur- und Kompositionsbereich nicht ändert. Aufgrund der Kontrastverhältnisse

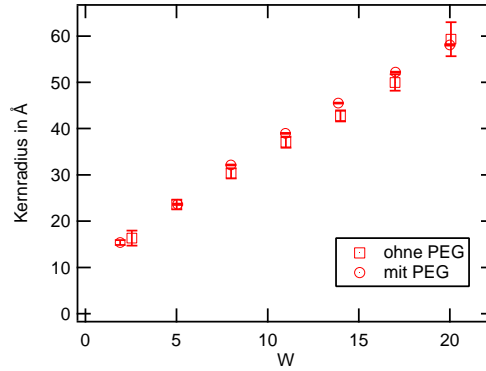


Abbildung 5.3.: Vergleich der Kernradien der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$ mit und ohne Polymer

in der Probe - Röntgenkleinwinkelstreuung ist sensitiv auf die Elektronendichte - können aus diesen Messungen jedoch keine weitergehenden Beobachtungen in Bezug auf die Position des Polymeren gemacht werden.

Kleinwinkelneutronenstreuung ist wie in Kapitel 3.1.2 besprochen sensitiv auf die Streulängendichte der Atomkerne der Probe. Durch Deuterierung einzelner Komponenten ist es möglich, einen Kontrast zwischen diesen zu schaffen. In der hier vorgestellten Untersuchung werden polare und unpolare Komponente der Mikroemulsion deuteriert. Ihre Streulängendichten unterscheiden sich dabei nur sehr schwach voneinander. Das Tensid wurde in der normalen, protonierten Form verwendet. Seine Streulängendichte ist ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als die der beiden anderen Komponenten. Durch den so präparierten Schalenkontrast kann in den nun zu besprechenden Experimenten insbesondere die Tensidschicht der Tröpfchen untersucht werden.

In die Mikroemulsionströpfchen wurde PEG eingebracht. Das Polymer liegt dabei ebenfalls protoniert vor und besitzt eine Streulängendichte zwischen der von schwerem Wasser und Tensid.

Es wurden drei Messreihen durchgeführt, die sich im präparierten Kernradius der Mikroemulsionströpfchen unterschieden. Sie betrugen in etwa 25, 35 und 50 Å. Diese Tröpfchen wurden mit einer bis drei Polymerketten beladen. Ähnliche Proben wurden sowohl mit dem Tensid $C_{12}E_4$ als auch dem Tensid AOT hergestellt. Die kleinen und mittleren Tröpfchen wurden am Experiment *KWS-1* am Forschungsreaktor München und die großen Tröpfchen am Experiment *D11* des Instituts Laue-Langevin in Grenoble untersucht. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Proben. Die dort fehlende Probe (mit „-“ gekennzeichnet) war nach der Präparation nicht stabil, sondern entmischte wieder. Sie wurde daher nicht untersucht.

Die Streuexperimente wurden mit einer Wellenlänge $\lambda = 4,5$ Å (FRM) bzw. $\lambda = 4,6$ Å (ILL) durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde am *KWS-1* (FRM) zwischen 1,5 m und 20 m und am *D11* (ILL) zwischen 1,2 m und 8 m variiert, um einen q -Bereich zwischen $0,003$ Å⁻¹ und $0,4$ Å⁻¹ bzw. $0,01$ Å⁻¹ und $0,67$ Å⁻¹ zu untersuchen. Die Kollimation wurde je nach Detektorabstand an beiden Experimenten auf 8 m bzw. 20 m eingestellt. Die Messungen wurden bei Proben Temperaturen von ungefähr $T = 25$ °C (FRM) und $T = 20$ °C (ILL) durchgeführt.

Tabelle 5.1.: Übersicht der in der Neutronenstreu-Studie untersuchten Proben. z ist die Anzahl an Polymerelementen pro Tröpfchen berechnet mit dem effektiven Wasserkernradius. Dagegen ist z' die Anzahl an Polymerelementen pro Tröpfchen, wenn man einen unveränderten Wasserkernradius nach Gleichung (2.18) annimmt. c ist die Polymerkonzentration im Wasser in g/L. Der Volumenanteil der Mikroemulsionströpfchen war bei allen Proben $\Phi = 0,11$.

C ₁₂ E ₄				AOT				Experiment
W	z	z'	c	W	z	z'	c	
10,7	0	0	0	23,3	0	0	0	KWS-1, FRM
11,0	1,3	1,3	17,8	23,5	1,2	1,2	20,0	
11,3	2,9	2,7	35,9	23,4	2,3	2,4	40,3	
8,1	0	0	0	16,2	0	0	0	KWS-1, FRM
8,1	1,5	1,3	42,4	16,4	1,3	1,2	57,3	
–	–	–	–	16,4	2,4	2,4	115,5	
17,0	0	0	0	33,9	0	0	0	D11, ILL
15,8	1,2	0,9	4,6	33,3	0,9	0,8	4,6	
17,1	2,8	2,4	9,7	33,7	2,0	1,7	9,7	

Die aufgenommenen Streudaten wurden mit den an beiden Experimenten etablierten Standard-Verfahren Untergrund-korrigiert und auf absolute Einheiten normiert. Hierzu wurde zusätzlich eine Probe aus Polymethylmethacrylat (FRM) bzw. Wasser (ILL) sowie die leere Messzelle und der Untergrund bei abgeschirmtem Neutronenstrahl gemessen. Da die gemessene Streuung isotrop war, wurde eine radiale Mittelung der Daten vorgenommen. Die erhaltene Intensität in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors q ist in Abbildungen 5.4 und 5.5 gezeigt.

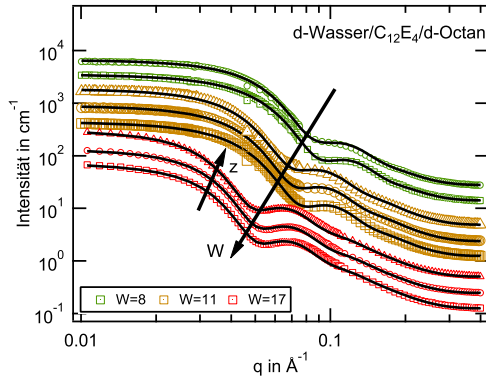


Abbildung 5.4.: Neutronenkleinwinkelstreudaten von C₁₂E₄/d-Octan/d-Wasser mit $\Phi = 0,11$ unter Variation von W und z . Der Übersichtlichkeit halber wurden die Daten vertikal zueinander verschoben und die Fehlerbalken weggelassen.

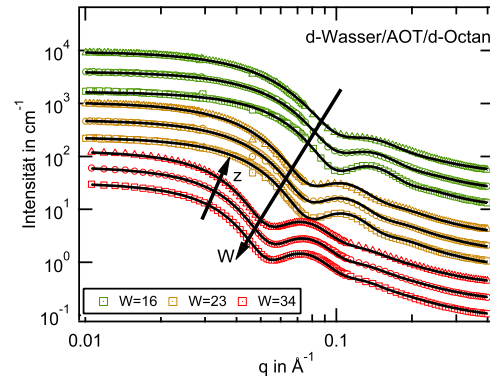


Abbildung 5.5.: Neutronenkleinwinkelstreudaten von AOT/d-Octan/d-Wasser mit $\Phi = 0,11$ unter Variation von W und z . Der Übersichtlichkeit halber wurden die Daten vertikal zueinander verschoben und die Fehlerbalken weggelassen.

In den Abbildungen sind Tröpfchen mit vergleichbaren molaren Wasser-Tensid-Verhältnissen in gleichen Farben dargestellt. Wie erwartet, beobachtet man einen Anstieg der Größe

der streuenden Strukturen mit steigendem W . Durch den Schalenkontrast der Proben ist das erste Minimum und das darauf folgende Maximum des Kugel-Schale-Formfaktor deutlich ausgeprägt. Die Streudaten belegen damit die Existenz der Tröpfchenphase in den untersuchten Proben. Unter Zugabe von PEG schmiert diese prominente Stelle in den Streudaten aus. Der Effekt ist größer bei größerem z und kleiner werdenden Tröpfchen.

Zur Untersuchung des Streubeitrages des Polymeren wurden ausgewählte Polymerlösungen, die zur Präparation der Mikroemulsionen verwendet wurden, ebenfalls mithilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht. Abbildung 5.6 zeigt die Streudaten von vier Polymerlösungen. Man erkennt um $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ herum die für Polymere erwartete Streuintensität. Bei kleinen q steigt die Intensität an. Dies deutet auf die Existenz von Polymer-Clustern in der Probe hin [106].

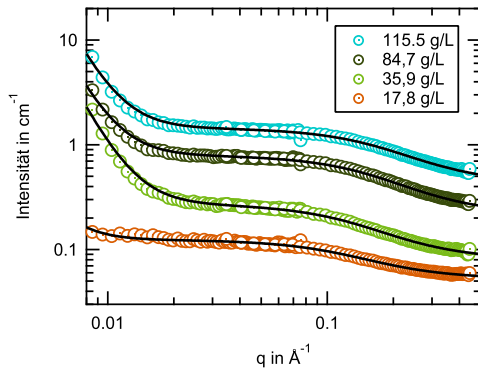


Abbildung 5.6.: Neutronenkleinwinkelstreudaten von PEG in d-Wasser unter Variation der Polymer-Konzentration. Die Daten wurden zueinander verschoben und der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken weggelassen.

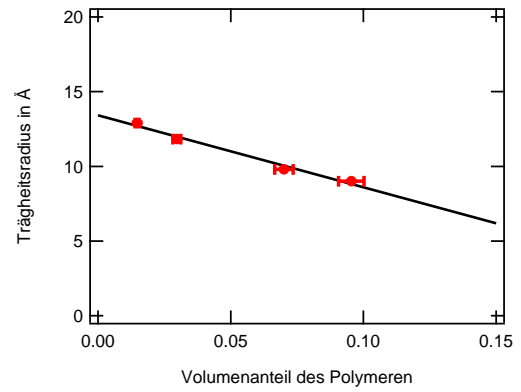


Abbildung 5.7.: Erhaltene Trägheitsradien von PEG in d-Wasser in Abhängigkeit der Polymer-Konzentration in der Lösung

Die Streudaten der PEG-Proben wurden mit der in Abschnitt 3.1.6 besprochenen Debye-Funktion beschrieben. Um dem Bilden der Cluster Rechnung zu tragen, wurde zur Modellfunktion ein zusätzlicher, empirischer Term der Form

$$I_{\text{Cluster}}(q) = \frac{A_1}{(1 + q^2 R^2)^2} \quad (5.2)$$

addiert [106]. R kann hier als ein langreichweitige Korrelationslänge verstanden werden. Die auf diese Art erhaltenen Trägheitsradien sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit des Volumenanteils des Polymeren an der Lösung aufgetragen. Eine Verringerung des Trägheitsradius ist erkennbar bei Erhöhung des Volumenanteils. Dies wird darauf zurückgeführt, dass mit zunehmender Polymerkonzentration der Übergang von verdünnten zum halbverdünnten Bereich der Lösung stattfindet und das Polymer eine kompaktere Konformation einnimmt. Extrapoliert man den Trägheitsradius zu verschwindender Konzentration, erhält man einen Wert $r_G \approx 13,5 \text{ \AA}$, der in etwa dem über die Molmasse abgeschätzten Trägheitsradius entspricht.

Die Signatur der Polymerstreuung ist in den Streudaten der Mikroemulsionen nicht erkennbar. Dies liegt an folgenden Gründen: Der starke Anstieg bei kleinen q wird nicht

beobacht, da die Polymere isoliert in den Tröpfchen vorliegen und damit nicht wie in der Lösung sich zu Clustern zusammenschließen können. Der charakteristische Debye-Verlauf bei größeren q ist dagegen zu schwach, um bei den stark streuenden Mikroemulsionen beobachtet werden zu können. In der Probe mit der höchsten Polymerkonzentration fällt die Streuintensität im betreffenden q -Bereich auf ca. 30% des Plateaus bei mittleren q ab. Die Streuintensität der Mikroemulsion fällt im gleichen Bereich um ein bis zwei Größenordnungen ab. Dazu kommt, dass der Volumenanteil der Tröpfchen $\Phi = 0,11$ beträgt. Ein Einfluss des Polymeren auf die Streukurve ist daher nicht auflösbar.

An die Streudaten der Mikroemulsionen wurde daher das Kugel-Schale-Modell angepasst. Es zeigte sich bei einer anfänglichen Beschreibung, dass die Streulängendichte des Kerns verändert werden muss, um die Streudaten zufriedenstellend zu beschreiben. Die erhaltenen Streulängendichten waren geringer als zunächst erwartet. Insbesondere traf dies auch auf die polymerfreien Mikroemulsionen zu. Es wurde vermutet, dass die geringe Streulängendichte aufgrund eines Eindringens einzelner Tensidbestandteile in die Wasserkern verursacht wird. Zu einer Quantifizierung des Effekts und um die Anzahl der freien Modellparameter zu reduzieren, wurde das an die Daten angepasste Modell modifiziert. Es soll nun vorgestellt werden.

5.4 Weiterentwicklung des Kugel-Schale-Modells

Zur Beschreibung der Streudaten der Mikroemulsion soll ein Kugel-Schale-Modell verwendet werden. Um die Wechselwirkungen der Tröpfchen untereinander zu berücksichtigen, wird ein Harte-Kugel-Strukturfaktor verwendet. An diesem Modell für die Intensität wurden folgende Änderungen durchgeführt:

1. Berücksichtigung einer effektiven Streulängendichte des Kerns durch gelöste Tensidanteile

Es wird angenommen, dass Teile des Tensides im Wasserkern gelöst sein können. Dies können im Falle eines anionischen Tensides die dissoziierten Ionen sein oder kann im Falle eines nicht-ionischen Tensides als Eindringen eines oder mehrerer EO-Monomere in den Kern gedeutet werden. Beide Szenarien führen zu einer effektiven Streulängendichte des Kerns.

Die Anzahl der an einem Tröpfchen beteiligten Tenside N_S ist

$$N_S = \frac{4\pi r_C^2}{A}, \quad (5.3)$$

wobei A die Fläche eines Tensides an der Wasser-Grenzfläche ist. Geht man davon aus, dass jedes dieser Tenside ein Volumen v_S in den Wasserkern abgibt, ist das gesamte Volumen der gelösten Tensidteile

$$V_T = N_S v_S. \quad (5.4)$$

Die effektive Streulängendichte des Kerns ist dann

$$\varrho_{\text{Core}} = \frac{V_T}{V} \varrho_S + \left(1 - \frac{V_T}{V}\right) \varrho_W \quad (5.5)$$

mit den Streulängendichten ϱ_W des Wassers und ϱ_S des gelösten Tensidteils. Setzt man die Volumina ein und formt die Gleichung um, so erhält man

$$\varrho_{\text{Core}} = \varrho_W - \frac{K}{r_C} (\varrho_W - \varrho_S). \quad (5.6)$$

Der hier eingeführte Parameter K ,

$$K = \frac{3\nu_S}{A}, \quad (5.7)$$

kann als Eindringtiefe oder ein Maß für das im Kern gelöste Volumen interpretiert werden.

2. Korrektur der Kernstreulängendichte um die Streulängendichte des Polymeren

Das Polymer im Mikroemulsionströpfchen trägt ebenfalls zu einer veränderten Streulängendichte des Kerns bei. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Polymeren im Wasserkern wird daher die in Punkt 1 berechnete Streulängendichte entsprechend des Volumenverhältnisses des Polymeren in der Wasserlösung korrigiert:

$$\varrho_{\text{Core}} = \varrho_W - \frac{K}{r_C} (\varrho_W - \varrho_S) - \Phi_P (\varrho_W - \varrho_P) \quad (5.8)$$

Φ_P ist der Volumenanteil des Polymeren in der Lösung und ϱ_P seine Streulängendichte.

3. Verknüpfung des Harte-Kugel-Radius mit dem Tröpfchenradius des Formfaktors

Es wurde angenommen, dass die Mikroemulsionströpfchen wie harte Kugeln wechselwirken, sobald sie sich näher als ihr geometrischer Radius kommen. Der Harte-Kugel-Radius wurde daher auf die Summe des Kernradius plus der Tensidschale fixiert, $r_{\text{HS}} = r_C + d_{\text{Tensid}}$.

4. Experimentelle Auflösung

Die erhaltene Modellfunktion wurde mit einer gaußförmigen Auflösungsfunktion gefaltet. Die Standardabweichung der Gaußfunktion ist dabei

$$\sigma = \frac{q}{2\sqrt{2\ln 2}} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (5.9)$$

mit der Wellenlängen-Auflösung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ des jeweiligen Experimentes [104].

Die Parameter des so modifizierten Modells wurden an die gemessenen Streudaten angepasst. Dabei wurden folgende Einschränkungen und Festlegungen getroffen, um die Daten mit einer möglichst kleinen, aber aussagekräftigen Anzahl an Parametern zu beschreiben:

- Die Streulängendichten wurden gemäß Tabelle 5.2 fest gewählt.
- Es wird angenommen, dass der Parameter K eine Konstante für Mikroemulsionen aus $C_{12}E_4$ bzw. AOT ist. Er wurde daher global für das jeweilige Probensystem ohne Polymer bestimmt und dann für die Proben mit Polymer fest übernommen.

- Im $C_{12}E_4$ -System wurde als Streulängendichte des im Tröpfchen befindenden Tensids ϱ_S die des Tensides, im Falle des AOT-Systems die Streulängendichte der dissoziierten Natrium-Ionen angenommen.
- Die Schalendicke von AOT ist aus anderen Kleinwinkelneutronenstreu-Experimenten bekannt [107] und wurde fest gewählt. Die Schalendicke von $C_{12}E_4$ wurde global für die Proben ohne Polymer bestimmt und dann für die Proben mit Polymer fest übernommen.
- Die Polymerkonzentration in den Tröpfchen wurde aus der Probenkomposition berechnet und fest gewählt.

Trotz der Normierung auf absolute Intensitäten war es notwendig, einen Vorfaktor zur Beschreibung der Messdaten zu verwenden. Dieser wurde für jeden Datensatz individuell angepasst. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die Modellparameter.

Tabelle 5.2.: Zusammenstellung der relevanten Streulängendichten und Modellparameter zur Beschreibung der Kleinwinkelneutronenstreuung-Experimente

	Nicht-ionisches System	Anionisches System
ϱ_{D_2O}	$6,37 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (fest)	
ϱ_O	$6,42 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (fest)	
ϱ_T	effektive SLD für komplettes Molekül $7,69 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}^{-2}$ (fest)	Kopf $5,65 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (fest) Schwanz $-3,8 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$ (fest) [107]
ϱ_C	angepasst nach Gleichung (5.8)	
d_S	$15,8 \text{ \AA}$ (global angepasst mithilfe der $z = 0$ Proben)	Kopf 2 \AA (fest) Schwanz 8 \AA (fest)
r_C	angepasst	
ς	angepasst	
r_{HS}	festgehalten mit $r_{HS} = r_C + d_S$	
Φ_{HS}	angepasst	

5.5 Diskussion der Modellparameter

An die Daten aus der SANS-Studie wurde das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Modell angepasst. Die schwarzen Linien in Abbildungen 5.4 und 5.4 zeigen die so erhaltene modellhafte Beschreibung der Daten. Man erkennt eine hervorragende Übereinstimmung des Modells mit den Daten. Die erhaltenen Parameter sollen nun diskutiert werden.

5.5.1 Radius und Streulängendichte des Wasserkerns

Die Kernradien der Mikroemulsionen sind in Abbildung 5.8 in Abhängigkeit von W aufgetragen. Zum Vergleich werden ebenfalls bei gleichem Φ erhaltene Kernradien aus der Kleinwinkelröntgenstreuung gezeigt.

Die Proportionalität des Kernradius vom molaren Wasser-Tensid-Verhältnis lässt sich sowohl in der Röntgen- als auch in der Neutronenstreuung beobachten. Betrachtet man die Radien der nicht-ionischen Mikroemulsionen, so sind die Steigungen der $r_C(W)$ -Geraden beider Experimente identisch. Sie wurde bereits in Kapitel 4.3.2 diskutiert. Aufgrund des unterschiedlichen Streulängenkontrastes im Neutronen- und Röntgenexperiment verläuft $r_C(W)$ der Neutronenstreuungen durch den Nullpunkt und beschreibt den Radius des Wasserkerns. Der y-Achsenabschnitt in den Röntgenmessungen entspricht der Ausdehnung der Tensidköpfe, da diese im Röntgenexperiment aufgrund eines geringen Elektronendichtekontrastes nicht vom eingeschlossenen Wasser unterschieden werden können.

Auch die Abhängigkeit des Kernradius der AOT-Mikroemulsionströpfchen hängt linear von W ab. Man erhält $r_C = (1,4 \pm 0,1) \text{ \AA} \cdot W$ und mit Gleichung (2.18) $A_{\text{AOT}} = 64 \text{ \AA}^2$. Dieser Wert stimmt mit in der Literatur gefundenen Werten sehr gut überein [32, 96, 108].

Die ermittelten Kernradien bei Zugabe von Polymer in die Tröpfchen liegen sowohl für eine als auch zwei Polymerketten pro Tröpfchen nahezu auf den erwarteten Werten ohne Polymer. Eine grobe Abschätzung verdeutlicht den Grund: In einer Polymerkette des verwendeten Polymeren befinden sich $N_{\text{EO}} = 34$ EO-Monomere und die Anzahl an Wassermolekülen pro Tröpfchen ist $V_C/\nu_w \approx \frac{4}{3}\pi r_C^3/30 \text{ \AA}^3 \approx 1250$ im System mit dem kleinsten untersuchten Tröpfchenradius. Für die höchste Polymerkonzentration und die kleinsten Tröpfchen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, ist damit der Einfluss auf W und damit den Tröpfchenradius nicht größer als 5%. Der Einfluss des Polymeren auf die Kernradien und damit auf die Streukurven im Kleinwinkelneutronenstreu-Experimenten ist daher sehr klein.

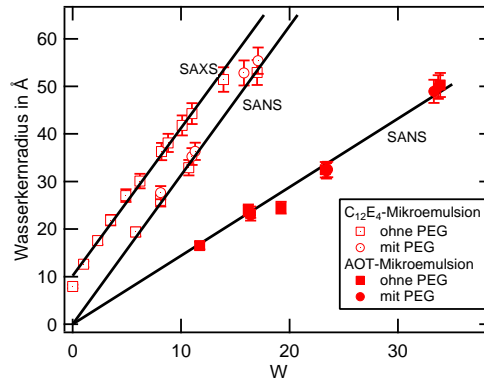


Abbildung 5.8.: Vergleich der Kernradien beider Mikroemulsionssysteme mit und ohne Polymer aus SAXS und SANS-Messungen

Aus der globalen Beschreibung der polymerfreien Mikroemulsionen wurde der in Gleichung (5.7) eingeführte Parameter K ermittelt, der eine Variation der Streulängendichte des Wasserkerns beschreibt. Diese Variation wird nach dem vorgestellten Modell durch ein Volumen ν_S des Tensids verursacht, das vollständig im Tröpfchenkern gelöst ist.

Für das AOT-System erhält man aus einer globalen Anpassung des Modells an alle Polymer-freien Proben $K = (1,17 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Dies entspricht einem Eindringvolumen von 25 \AA^3 pro Tensidmolekül, das die Streulängendichte verändert. Eine Kugel dieses Volumens hat einen Radius $r = 1,8 \text{ \AA}$. Dies entspricht dem Radius eines gelösten Natrium-Ions, so dass

die beobachtete Verringerung der Streulängendichte des Wasserkerns mit der Dissoziation der Natrium-Ionen in den Kern erklärt werden kann.

Auch das C₁₂E₄-System lässt sich durch Variation des Parameters K gut beschreiben. Eine Interpretation des erhaltenen Zahlenwertes ist jedoch weniger intuitiv. Betrachtet man Gleichung (5.8), so kann $K/3$ als Eindringtiefe des Tensidmoleküls in das Tröpfchen angesehen werden. Das Eindringen verursacht einen diffusen Übergang der Streulängendichte, der effektiv zu einer geringeren mittleren Streulängendichte des Wasserkerns führt.

Aus den Streudaten ohne Polymer-Beladung wurde $K = (7,72 \pm 0,02) \text{ \AA}$ ermittelt und damit ein Eindringvolumen $v_s = (137,8 \pm 4,9) \text{ \AA}^3$. Das Gesamtvolumen der Ethylenoxid-Kopfgruppe des Tensids (E₄) kann mithilfe seiner Dichte und der Molmasse abgeschätzt werden und liegt bei ca. 240 \AA^3 . Die Daten deuten daher darauf hin, dass ungefähr 60% der EO-Kopfgruppe komplett im Wasser gelöst ist.

5.5.2 Polydispersität und Interaktion des Polymeren mit der Tensidschicht

Der hohe Kontrast zwischen Tensidschicht und den übrigen Komponenten ermöglicht eine genaue Untersuchung und Interpretation der Polydispersität der Tröpfchen. Zwei verschiedene Aspekte tragen zur Polydispersität bei: Zum einen sind die Tröpfchenradien in einem System um einen mittleren Tröpfchenradius herum verteilt. Die Breite der Verteilung hängt dabei von der Grenzflächenspannung an der mit Tensid beladenen Wasser-Öl-Grenzfläche zusammen [109]. Zum anderen durchläuft die Tensidschicht aufgrund ihrer Deformierbarkeit thermische angeregte Fluktuationen [42]. Die beiden Effekte gehen in die gemessene Polydispersität ein und lassen sich nicht unterscheiden, da SANS-Experimente eine Zeit-gemittelte Streukurve der Proben aufnehmen.

Abbildung 5.9 zeigt das sehr interessante Verhalten der Polydispersitäten beider Mikroemulsionssysteme in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius. Es ist für beide untersuchte Systeme deutlich unterschiedlich. Im Falle der C₁₂E₄-Mikroemulsion liegt die Polydispersität bei großen Tröpfchen (ca. 50-55 Å) bei 0,22. Verkleinert man die Tröpfchengröße, steigt die Polydispersität stark an. Bei Tröpfchen mit Kernradien um 25 Å beträgt die Polydispersität ca. 0,27. Diese Beobachtung kann mit der in Kapitel 4.4 diskutierten oberen Phasengrenze erklärt werden, die einphasige Mikroemulsion und zweiphasiges System trennt. Bei Temperaturen nahe an der Grenze verhalten sich die Mikroemulsions-Tröpfchen wie ideale Kugeln [82,85]. Da das Tröpfchenvolumen durch die Komposition des Systems fest ist, führt eine Senkung der Temperatur von der Phasengrenze weg zu einem Unterschied zwischen dem tatsächlichen und dem bevorzugten Radius des Tröpfchens. Sie werden dadurch flexibler und polydispenser [110].

Die Zugabe von PEG in die Tröpfchen ändert dieses Verhalten nicht. Die erhaltenen Polydispersitäten mit Polymer sind mit denen ohne Polymerbeladung vergleichbar. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, da die Betrachtung der Streudaten in Abbildung 5.4 ohne Modellbeschreibung den Eindruck erwecken kann, dass das Verschwinden der Schulter mit einer höheren Polydispersität einhergeht. Dieser Effekt kann jedoch durch das verwendete Modell auch auf einen durch das Polymer im Tröpfchen verringerten Kontrast zurückgeführt werden.

Die Polydispersität der polymerfreien AOT-Mikroemulsion ist deutlich geringer als die der nicht-ionischen Mikroemulsion, steigt aber ebenfalls mit kleiner werdenden Tröpfchenradien.

Für einen Kernradius von ca. 50 Å beträgt die Polydispersität in etwa 0,19 und steigt dann auf 0,22 bei einem Tröpfchenradius von 25 Å. Der oben diskutierte Effekt ist durch die Molekülgeometrie von AOT weniger deutlich. Dagegen führt die Zugabe von PEG in die Tröpfchen zu einem Anstieg der Polydispersitäten. Dieser ist stärker ausgeprägt je kleiner die Tröpfchen und größer die Polymerbeladung sind. Während bei den größeren Tröpfchen die Polydispersität sowohl für eine als auch zwei Ketten die Polydispersität kleiner als 0,2 bleibt, springt sie im Falle der $W \approx 16$ -Proben von 0,22 auf 0,25 bzw. 0,28 für eine bzw. zwei Polymerketten im Tröpfchen.

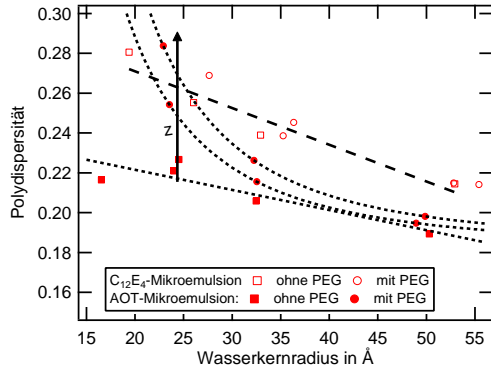


Abbildung 5.9.: Polydispersität der Mikroemulsion in Abhängigkeit vom Wasserkernradius

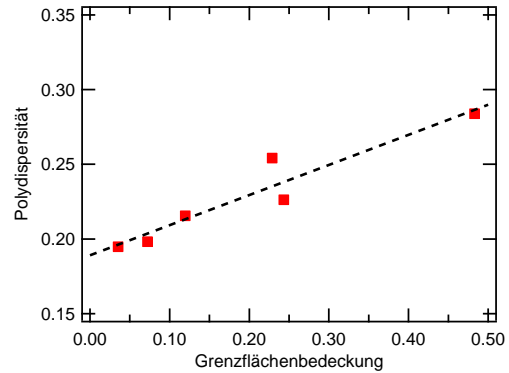


Abbildung 5.10.: Polydispersität der AOT-Mikroemulsion in Abhängigkeit der Grenzflächenbedeckung Ξ

Das unterschiedliche Verhalten unter Polymerzugabe - keine Auswirkung beim $C_{12}E_4$ -System, Anstieg der Polydispersität beim AOT-System - wird dadurch verursacht, dass die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Tensid in beiden Systemen unterschiedlich ist. Im nicht-ionischen $C_{12}E_4$ -System wird das Polymer sterisch von der Tensidschicht abgestossen [7] und verändert daher nicht signifikant die Eigenschaften des Tröpfchens. Dies wird vom im Abschnitt 5.2 diskutierten Sachverhalt unterstützt, dass die Beladung mit PEG die obere Phasengrenze nur geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Nimmt man an, dass der Anstieg der Polydispersität der AOT-Mikroemulsion durch eine Adsorption des Polymeren an die Tensidschicht verursacht wird, dann sollte der Anstieg vom Anteil der Schicht abhängen, der vom adsorbierenden Polymer bedeckt ist. Die Grenzflächenbedeckung des Polymeren an der Tensidschicht lässt sich mit

$$\Xi = \frac{aN_{EO}z}{4\pi r_C^2} \quad (5.10)$$

berechnen. Hier ist $a = 39 \text{ Å}^2$ die Fläche, die ein Ethylenoxid-Monomer an einer Grenzfläche einnimmt [53] und $N_{EO} = 34$ die Anzahl der Monomere in einer Kette. Abbildung 5.10 zeigt die Polydispersität in Abhängigkeit von Ξ . Es ist eine klare Abhängigkeit der Polydispersität von der Grenzflächenbedeckung sichtbar. Dies unterstützt die Vorstellung, dass das Polymer an der Tensidgrenzfläche adsorbiert.

Die Polydispersität der Tröpfchen hängt mit der $l = 0$ -Mode der Schalenfluktuation des Tröpfchens zusammen [111]. Man kann sie sich als „Atembewegung“ des Tröpfchens

vorstellen. Ihre Amplitude hängt invers von den elastischen Konstanten der Tensidschicht ab. Eine höhere Polydispersität kann daher durch eine kleiner werdende Biegesteifigkeit der Tensidschicht erklärt werden. Die Beladung von AOT-Mikroemulsionen mit PEG führt also zu einer flexibleren Tensidschicht.

Diese Schlussfolgerung ist in Übereinstimmung mit einer Arbeit von *Kuttich et al.* [112], die die Dynamik von AOT-Mikroemulsionen mit Neutronen-Spin-Echo-Experimenten untersucht. Für Tröpfchen mit $W < 25$ wurde beobachtet, dass die Beladung mit PEG zu einer langsameren Schalendynamik und damit einer geringeren Biegesteifigkeit führt.

Werden dagegen größere Tröpfchen untersucht, so kehrt sich der Einfluss der Polymerbeladung auf die Biegesteifigkeit um. *Meier et al.* [7] und *Wipf et al.* [6] untersuchten AOT-Mikroemulsionen unter Zugabe von Polyethylenglycol mit dielektrischer Spektroskopie. Die Perkolationstemperatur der untersuchten Systeme stieg unter Erhöhung der Polymerkonzentration sowie mit dem Polymerisationsgrad bei konstanter Polymerkonzentration. Der Tröpfchenradius am Perkulationsübergang wird in beiden Arbeiten mit der Persistenzlänge

$$\xi_K = a \exp\left(\frac{4\pi\kappa}{k_B T}\right) \quad (5.11)$$

der Tensidschicht gleichgesetzt. Daraus wurde gefolgert, dass die Erhöhung der Perkolationstemperatur mit einer Erhöhung Biegesteifigkeit einhergeht. Eine ähnliche Studie von *Belloq* [113] an AOT/Isooctan/Wasser-Mikroemulsionen zeigt ebenfalls einen Anstieg der Perkolationstemperatur, führt dies jedoch auf eine Verringerung der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Mikroemulsionströpfchen zurück.

Während bei kleinen Tröpfchenradien die Beladung mit PEG die Biegesteifigkeit senkt, führt die Beladung bei großen Tröpfchenradien zu einem Anstieg der Biegesteifigkeit. Bei einem mittleren W müssen sich beide Effekte daher kompensieren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnissen, die zeigen, dass sich die Polydispersität und damit die Biegesteifigkeit im Falle der AOT-Mikroemulsion mit $W \approx 34$ bei Zugabe des Polymers nur geringfügig ändert.

Schübel et al. beobachteten, dass bei PEG-Zugabe die Polydispersität von AOT-Mikroemulsionen mit dem Molekulargewicht des zugegeben Polymeren bei konstanter Polymerkonzentration im Tröpfchen steigt [114]. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass PEG mit der AOT-Schale des Tröpfchens wechselwirkt und steht in Übereinstimmung mit der in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtung, dass die Polydispersität der AOT-Mikroemulsionströpfchen mit der Grenzflächenbedeckung des PEG an der Tensidschicht anwächst.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zweier Kleinwinkelstudien an polymerbeladenen Mikroemulsionssystemen mit entweder nicht-ionischem Tensid oder anionischem Tensid vorgestellt und verglichen. Die wichtigsten Erkenntnisse sind:

- Kleinwinkelröntgenstreu-Messungen haben gezeigt, dass sich das Phasenverhalten der polymerbeladenen $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion im Vergleich zum polymerfreien Fall kaum ändert und die Phasenübergangstemperatur zum oberen zweiphasigen Bereich um wenige Kelvin sinkt.

-
- Zur zufriedenstellenden Beschreibung der SANS-Messungen ist es notwendig, das Kugel-Schale-Modell derart anzupassen, dass eine variable Streulängendichte des Kerns modelliert wird. Die Abweichung von der Streulängendichte von reinem Wasser wird durch in den Kern eindringende Bestandteile des Tensids verursacht.
 - Die SANS-Messungen zeigen, dass sich die Tröpfchenradien sowohl der $C_{12}E_4$ - als auch der AOT-Mikroemulsion unter Zugabe von PEO nicht nachweisbar ändern. Die Streuung einzelner Polymerknäule konnte nicht beobachtet werden.
 - Die Polydispersität des $C_{12}E_4$ -Systems verhält sich im polymerfreien und polymerbeladenen Fall gleich. Durch die Zugabe des Polymeren in die Tröpfchen verschlechtert sich der Kern-Schale-Kontrast. Wird dieser Effekt berücksichtigt, so sind die Zahlenwerte der Polydispersität in beiden Fällen nahezu identisch.
 - Im AOT-System konnte dagegen beobachtet werden, dass sich unter Zugabe des Polymeren die Polydispersität signifikant erhöht. Dies wird auf eine polymer-induzierte Senkung der Biegesteifigkeit durch Adsorption des Polymeren an das Tensid interpretiert. Dies wird von der Beobachtung unterstützt, dass die Polydispersität linear mit der erwarteten Grenzflächenbedeckung steigt.
 - Die vorgestellten Studien unterstützen das Bild, dass sich das Polymer im Falle des Systems mit nicht-ionischen Tensid $C_{12}E_4$ im Zentrum des Tröpfchens aufhält und die Wechselwirkung mit der Tensidschicht rein sterisch-repulsiv ist. Beim anionischen AOT-System wird das Polymer dagegen an der Tensidschicht adsorbiert.



6 Schalenfluktuationen polymerbeladener nicht-ionischer Mikroemulsionen

Nachdem bisher die Struktur von Mikroemulsionen untersucht wurde, tritt nun deren Dynamik in den Vordergrund. Die dispergierten Mikroemulsionströpfchen diffundieren durch das sie umgebende Medium. Mit dynamischer Lichtstreuung ist es möglich den Translations-Diffusionskoeffizienten eines solchen Systems zu bestimmen und es zeigt sich, dass die erhaltenen Werte mit denen übereinstimmen, die man für ein einfaches System diffundierender Kugeln in Lösung erwarten würde. Die aus dem Diffusionsverhalten bestimmten hydrodynamischen Radien sind dabei im Allgemeinen leicht größer als die in den vorhergehenden Kapiteln mit Methoden der Strukturuntersuchung ermittelten Kernradien.

Aufgrund der Flexibilität der Tensidmembran der Mikroemulsionströpfchen führen diese eine thermisch angeregte, fluktuierende Bewegung aus (s. Kapitel 2.2.2). Die mechanischen Eigenschaften der Tensidmembran bestimmen Amplitude und Rate der Fluktuation. Sie sind also abhängig von der Biegesteifigkeit und dem Gauß-Modul der das Tröpfchen umschließenden Tensidschicht. Neutronen-Spin-Echo-Experimente ermöglichen es, diese Schalen-Dynamik zu untersuchen und Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften zu ziehen.

In diesem Kapitel werden Neutronen-Spin-Echo-Experimente an Mikroemulsionen vorgestellt, die im Rahmen einer Messzeit am IN15 am *Institut Laue-Langevin* durchgeführt wurden.

Analog zum vorhergehenden Kapitel erfolgt ein Vergleich der Dynamik von Mikroemulsionströpfchen ohne und unter Polymerzugabe. Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluss des Polymeren auf die mechanischen Eigenschaften der Tensidschicht zu untersuchen.

Der Schwerpunkt des Kapitels liegt dabei auf Mikroemulsionen mit dem nicht-ionischen Tensid $C_{12}E_4$, die zum Vergleich mit ähnlichen, in der Literatur diskutierten, Experimenten an anionischen Systemen mit AOT durchgeführt wurden. Aufgrund des geringen Anzahl untersuchter Proben können die hier vorgestellten Ergebnisse nur einen Trend aufzeigen und Anregungen für weitere Studien geben.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden die experimentellen Details des Experimentes (untersuchte Proben und Versuchsaufbau) vorgestellt. Dann werden die gemessenen Daten des polymerfreien Systems vorgestellt und anhand der Daten eine Strategie zur Auswertung der Daten entwickelt. Die gewonnenen Erkenntnisse werden diskutiert und schließlich mit denen des polymerbeladenen Systems verglichen.

6.1 Experimentelle Details

Im Rahmen der hier vorgestellten Studie wurden zwei Probenreihen untersucht, die sich in der Größe der Mikroemulsionströpfchen unterschieden:

- Kleine Mikroemulsionströpfchen mit $W = 5, 8$ und einem Kernradius $r \approx 20 \text{ \AA}$
- Große Mikroemulsionströpfchen mit $W = 17$ und einem Kernradius $r \approx 50 \text{ \AA}$

Da bei der Studie die Dynamik der Tensidschale untersucht werden sollte, wurden die Systeme erneut so präpariert, dass es einen großen Kontrast zwischen Tensidschale und den restlichen Bestandteilen der Probe gab: Sowohl die polare als auch die nicht-polare Komponente waren deuteriert (D_2O wurde von der Firma *Carl Roth* und d-Octan von der Firma *euriso-top* erworben. Die Reinheit beider Komponenten wurde mit 98% angegeben. Sie wurden wie geliefert verwendet.), das Tensid dagegen nicht. Aufgrund dieser Kontrastierung waren die Messungen auf die protonierte Tensidschicht sensitiv. Um die Auswirkungen der Polymerzugabe auf die Tensidmembran zu beobachten, wurde dem System deuteriertes Polyethylenglycol hinzugegeben. Das verwendete d-PEG hatte eine Molmasse von ca. 1400 g/Mol, wurde von *Polymer Source* hergestellt und wie ausgeliefert verwendet.

Die Proben mit $W = 6$ wurden bei drei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur untersucht ($T = 20^\circ\text{C}$, $22,5^\circ\text{C}$, 25°C), um den Einfluss der Temperatur auf die Tensiddynamik zu untersuchen. Es wurde eine weitere Probe präpariert, in der im Durchschnitt ein Mikroemulsionströpfchen mit $z = 1, 5$ Polymerketten d-PEG beladen war. Es ist zu erwähnen, dass der Radius der $W = 5, 8$ -Tröpfchen nur einige Angström größer als der Trägheitsradius des Polymeren ist¹.

Weiterhin wurden größere Mikroemulsionströpfchen mit $W = 17$ präpariert. Da aufgrund der Ergebnisse aus den Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen zu vermuten war, dass der Einfluss des Polymeren auf die Tensidschicht eines so großen Tröpfchens gering ist, wurde die polymerbeladene Probe mit einer hohen Polymerkonzentration hergestellt. Die aus dem Tröpfchenradius bestimmte Anzahl an Polymerketten pro Tröpfchen betrug $z = 7$.

Tabelle 6.1 stellt die untersuchten Proben dar und fasst die zu untersuchenden Fragestellungen zusammen.

Tabelle 6.1.: Mit Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie untersuchte Proben

$W = 5, 8$ $z = 0$	$T = 20^\circ\text{C}$	Dynamik der Schale unter Temperatureinfluss
	$T = 22, 5^\circ\text{C}$	
	$T = 25^\circ\text{C}$	
$W = 5, 8$ $T = 22, 5^\circ\text{C}$	$z = 0$	Dynamik der Schale kleiner Tröpfchen unter d-PEG-Zugabe
	$z = 1, 5$	
$W = 17$ $T = 20^\circ\text{C}$	$z = 0$	Dynamik der Schale großer Tröpfchen unter d-PEG-Zugabe
	$z = 7$	

¹ Der Trägheitsradius von PEG-1500 wurde in Kapitel 5.3 zu $13,5 \text{ \AA}$ abgeschätzt.

Die Messungen wurden am Neutronen-Spin-Echo-Spektrometer IN15 am Institut Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Die Wellenlänge bei den Messungen betrug $\lambda = 6 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 9 \text{ \AA}$. Durch eine Variation der Streuwinkel, unter denen gemessen wurde, wurde ein q -Bereich zwischen $0,026 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,21 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt. Das untersuchte Spin-Echo-Zeitfenster lag zwischen $t_{\text{NSE}} = 0,075 \text{ ns}$ und $t_{\text{NSE}} = 37 \text{ ns}$.

Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe einer Messung des leeren Probenhalters sowie von reinem, deuteriertem Octan Untergrund-korrigiert. Die instrumentelle Auflösung wurde mit einer Graphit-Probe bestimmt und die Rohdaten der Mikroemulsionsproben durch diese geteilt.

6.2 Polymerfreie nicht-ionische Mikroemulsionen

Zunächst sollen nun die Daten der polymerfreien nicht-ionischen Mikroemulsionen vorgestellt und diskutiert werden. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die intermediäre Streufunktion des $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{D}_2\text{O}/\text{d-Octan}$ -Systems bei $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$ und einer Temperatur $T = 22,5^\circ\text{C}$. Das linke Diagramm zeigt die bei einer Wellenlänge von 9 \AA gemessenen Daten und deckt einen q -Bereich von $0,026 - 0,125 \text{ \AA}^{-1}$ ab, während die Wellenlänge der Daten des rechten Diagramms 6 \AA betrug und damit einen q -Bereich von $0,061 - 0,161 \text{ \AA}^{-1}$ abdeckt. Man beachte, dass die maximal gemessenen Spin-Echo-Zeiten im ersten Fall 37 ns und in der zweiten Einstellung 11 ns waren.

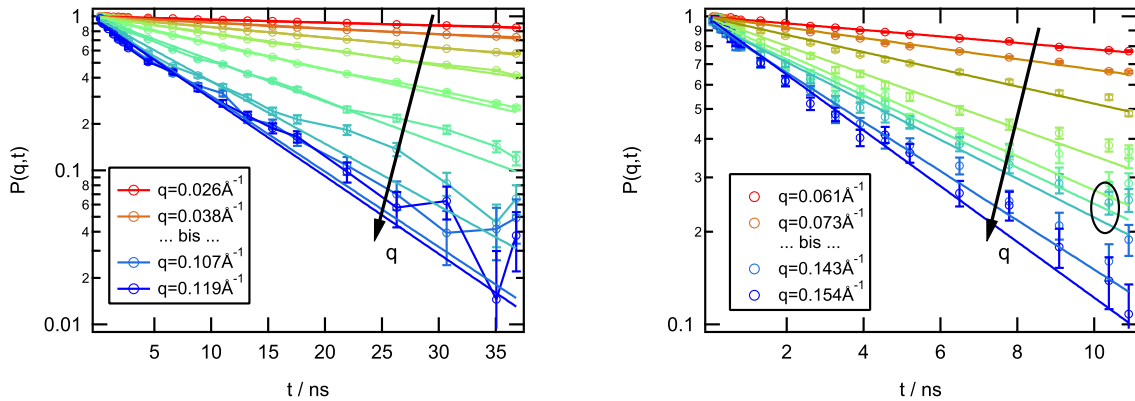


Abbildung 6.1.: Intermediäre Streufunktion der $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{D}_2\text{O}/\text{d-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 5,8$ bei $22,5^\circ\text{C}$. Die verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 9 \text{ \AA}$ (links) bzw. $\lambda = 6 \text{ \AA}$ (rechts). Die durchgezogenen Linien sind Exponentialfunktionen, die an die anfängliche Steigung der jeweiligen intermediären Streufunktion angepasst wurden.

Die intermediäre Streufunktion kann in guter Näherung bei kleinen q -Werten als einfach-exponentielle Funktion beschrieben werden. Wie in Abschnitt 3.2 besprochen entspricht die intermediäre Streufunktion der Fouriertransformierten bezüglich des Ortes der *van Hove*-Korrelationsfunktion, die die räumliche und zeitliche Korrelation von Streuern im NSE-Experiment beschreibt. Je größer der Betrag q des Streuvektors ist, desto schneller nimmt die Korrelation ab.

Die intermediäre Streufunktionen für $q \approx 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ (grüne markierte Daten in der Abbildung) liegen nahezu aufeinander, während sich für die übrigen q -Werte die Messdaten

deutlich unterscheiden. Dieser Befund rührt daher, dass der statische Formfaktor der streuenden Strukturen in diesem q -Bereich sein Minimum hat. Daher ist der Beitrag der Schalenfluktuation besonders gut sichtbar. Die Relaxationszeit der Fluktuation ist nur leicht von q abhängig [115].

Da die Messdaten zumindest teilweise mit einer einfach-exponentiellen Funktion beschrieben werden können, werden die Daten im Folgenden mit dem Ansatz des effektiven Diffusionskoeffizienten untersucht, wie er in Abschnitt 3.2.1 besprochen wurde.

6.2.1 Effektiver Diffusionskoeffizient

Zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten wurde an die intermediäre Streufunktion eine einfach-exponentielle Funktion angepasst. Um nur die anfängliche Steigung der Funktion zu bestimmen, wurden die dazu betrachteten Messpunkte auf $t < 5$ ns eingeschränkt. Abbildung 6.2 zeigt den effektiven Diffusionskoeffizienten des polymerfreien Mikroemulsionssystem bei $T = 20^\circ\text{C}$, $T = 22,5^\circ\text{C}$ und $T = 25^\circ\text{C}$.

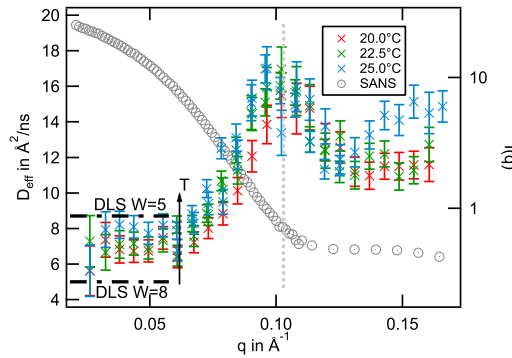


Abbildung 6.2.: Effektive Diffusionskoeffizienten der $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{D}_2\text{O}/\text{d-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 5,8$ für verschiedene Temperaturen. Ihnen wird die im gleichen q -Bereich gemessene Kleinwinkelneutronenstreu-Kurve gegenübergestellt.

Der effektive Diffusionskoeffizient zeigt zunächst bis $q \approx 0,06 \text{ Å}^{-1}$ ein Plateau bei ca. $7 \text{ Å}^2/\text{ns}$, steigt dann an bis zu einem Maximum bei $q \approx 0,1 \text{ Å}^{-1}$ und fällt dann wieder ab, um bei größeren q -Werten wieder anzusteigen. Die effektiven Diffusionskoeffizienten sind für höhere Temperaturen leicht größer, was auf eine schnellere Dynamik der Probe bei höheren Temperaturen schließen lässt.

Der nahezu konstante Bereich bei $0,04 \text{ Å}^{-1} < q < 0,06 \text{ Å}^{-1}$ ist der Beitrag der Translationsdiffusion der Mikroemulsionströpfchen zum effektiven Diffusionskoeffizienten. Zum Vergleich ist der aus Messungen der dynamischen Lichtstreuung² ermittelte Translationsdiffusionskoeffizienten des analogen nicht-deutერიerten Systems mit $W = 5$ und $W = 8$ in die Abbildung eingetragen. Der aus den Neutronen-Spin-Echo-Untersuchungen ermittelte Translationsbeitrag zum effektiven Diffusionskoeffizienten liegt erwartungsgemäß zwischen denen mit dynamischer Lichtstreuung ermittelten Translationsdiffusionskoeffizienten.

² Untersuchungen an nicht-ionischen Mikroemulsionen mithilfe von dynamischer Lichtstreuung wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Herrn Philipp Gramlich durchgeführt.

Die in Abbildung 6.2 grau hinterlegten Datenpunkte zeigen die Intensität einer Kleinwinkelneutronenstreuung an der gleichen Probe. Das sich andeutende Minimum des Formfaktors der Mikroemulsionströpfchen fällt mit dem Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten zusammen. Dieses Verhalten wird von Gleichung (3.54) vorhergesagt. Ausgehend von dieser Gleichung wurde die Funktion

$$D_{\text{eff}}(q) = D_{\text{trans}} + \frac{1}{q^2} \cdot \frac{\tau_2^{-1} \langle |u_2|^2 \rangle F_2(qR)}{4\pi [j_0(qR)]^2 + \langle |u_2|^2 \rangle F_2(qR)} \quad (6.1)$$

an die Daten angepasst und in Abbildung 6.3 gezeigt. Der Translationsdiffusionskoeffizient wurde dabei aus den Ergebnissen des folgenden Abschnittes 6.2.2 übernommen und festgehalten. Der Radius wurde angepasst zu $R \approx 28 \text{ \AA}$, was dem aus SANS-Messungen bestimmte Kernradius plus der Hälfte der Tensidschale entspricht. Das Modell zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten. Die Abweichungen bei größeren q rühren von im Modell vernachlässigten Moden höherer Ordnung her. Sie werden im Rahmen der Ergebnisse der großen Mikroemulsionströpfchen diskutiert.

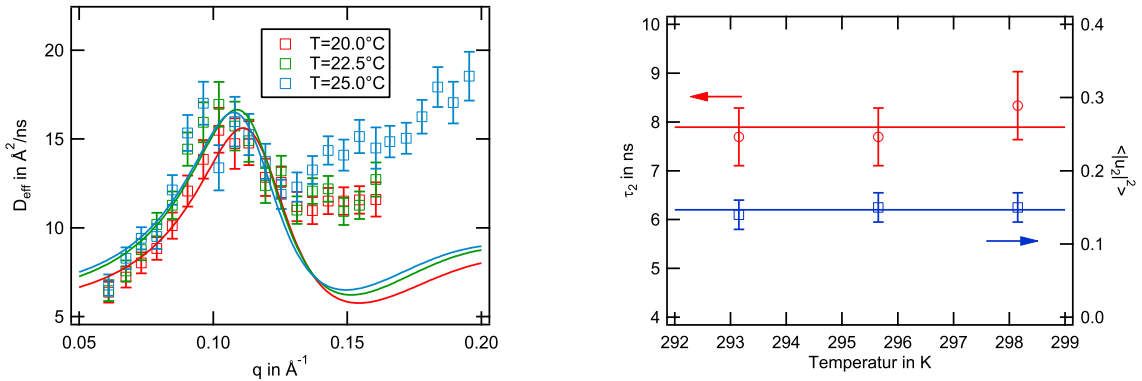


Abbildung 6.3.: Anpassung von Gleichung (3.54) an die effektiven Diffusionskoeffizienten der $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 5,8$ bei verschiedenen Temperaturen. Punkte mit $q < 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Betrachtet man die aus der Beschreibung der Daten erhaltenen Modellparameter, so zeigt sich, dass sowohl die Fluktuationsrate als auch die Amplitude der Schalenfluktuation im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant sind. Man erhält

$$\begin{aligned} \langle |u_2|^2 \rangle &= (0,14 \pm 0,01) \\ \tau_2^{-1} &= (0,13 \pm 0,01) \text{ ns}^{-1} \end{aligned}$$

und damit eine Relaxationszeit von $7,7 \pm 0,6 \text{ ns}$. Mithilfe dieses Ergebnisses und der Kenntnis der Polydispersität der Tröpfchen aus den SANS-Messungen ($\varsigma = 0,285 \pm 0,001$) kann mit Gleichung (3.56) die Biegesteifigkeit des Tensides berechnet werden. Sie wird in Abbildung 6.4 dargestellt und ist für die drei untersuchten Temperaturen konstant, wobei T die Temperatur der jeweiligen Messung ist. Man erhält als mittlere Biegesteifigkeit:

$$\kappa = (0,28 \pm 0,05) k_B T,$$

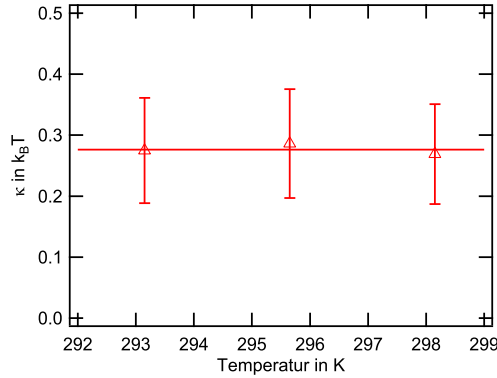


Abbildung 6.4.: Biegesteifigkeit von $C_{12}E_4$ in D_2O /d-Octan-Mikroemulsionen, ermittelt mithilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten, $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$ und $z = 0$.

Große Mikroemulsionströpfchen

Das gleiche Verfahren wurde auf die Daten der Mikroemulsionsprobe mit $W = 17$ angewendet. Sie wurden bei $T = 20^\circ\text{C}$ gemessen. Abbildung 6.5 zeigt den effektiven Diffusionskoeffizienten gemeinsam mit den Kleinwinkelneutronenstreudaten dieser Probe. Da die Tröpfchenradien des Systems größer sind als die des bisher betrachteten, ist der effektive Diffusionskoeffizient im Vergleich zum $W = 6$ -System zu kleineren q verschoben. Das von der Translationsdiffusion herrührende Plateau ist kaum ausgeprägt und geht direkt in eine Spitze über, deren Maximum erneut mit dem Minimum des statischen Formfaktors der Tröpfchen zusammenfällt. Ab $q > 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ steigt der effektive Diffusionskoeffizient nahezu linear an und weicht damit von der Erwartung ab.

Die Abweichung des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Modellfunktion (3.54) lässt sich damit erklären, dass in der Modellfunktion nur die $l = 2$ -Mode berücksichtigt und die Entwicklung für höhere Moden abgebrochen wurde. Dies ist für den q -Bereich, in dem der statische Formfaktor der streuenden Kugel sein erstes Minimum erreicht gerechtfertigt, da hier die $l = 2$ -Mode dominiert und die anhand der anfänglichen Steigung bestimmte Relaxationsrate der intermediären Streufunktion ungefähr der Rate der $l = 2$ -Mode gleich ist. *Milner et al.* [43] nähern den Ausdruck für die Relaxationsrate unter Berücksichtigung aller Moden und zeigen, dass diese sich in einem begrenzten q -Bereich proportional zu q^3 verhält. Dies führt bei der Betrachtung des effektiven Diffusionskoeffizienten zum beobachteten linearen Anstieg in Abhängigkeit von q .

Aus dem ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten lässt sich der Translationsdiffusionskoeffizient zu $4 - 5 \text{ \AA}^2/\text{ns}$ abschätzen. Er liegt damit erwartungsgemäß unter dem Wert für die kleineren Tröpfchen. An den effektiven Diffusionskoeffizienten bis einschließlich der rechten Flanke des Maximums wurde Gleichung (3.54) angepasst. Die Werte für Translationsdiffusionskoeffizienten und Tröpfchenradius wurden der Beschreibung der Daten im

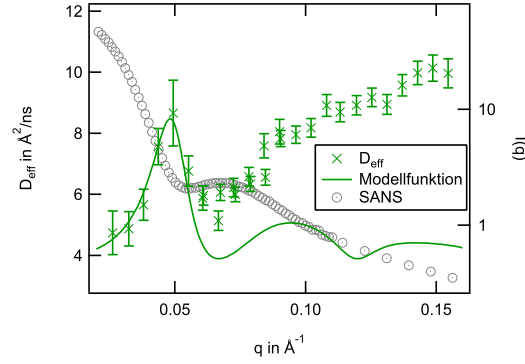


Abbildung 6.5.: Effektiver Diffusionskoeffizient der $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$, $W = 17$ und $z = 0$.

folgenden Kapitel entnommen. Die Modellfunktion beschreibt den betrachteten Bereich des effektiven Diffusionskoeffizienten gut und man erhält

$$\begin{aligned} \langle |u_2|^2 \rangle &= (0,13 \pm 0,05) \\ \tau_2^{-1} &= (0,011 \pm 0,002) \text{ ns}^{-1}. \end{aligned}$$

Die auf diese Weise erhaltene Relaxationszeit der $l = 2$ -Mode ist mit $\tau_2 = (90,9 \pm 16,5) \text{ ns}$ sehr groß im Vergleich zu der der kleineren Tröpfchen und es muss zumindest angezweifelt werden, inwieweit das Vorgehen, den effektiven Diffusionskoeffizienten, der nur aus der anfänglichen Steigung der Daten und damit in einem deutlich kleineren Zeitintervall bestimmt wird, zur Bestimmung der Relaxationszeit heranzuziehen, gültig ist. Verwendet man die erhaltenen Parameter zur Bestimmung der Biegesteifigkeit der Tensidschicht, so beträgt diese

$$\kappa = (0,33 \pm 0,04) k_B T$$

Sie entspricht damit der Biegesteifigkeit, die für das System mit kleinen Mikroemulsions-tröpfchen bestimmt wurde. Die Biegesteifigkeit ist eine mechanische Eigenschaft des Tensides im untersuchten System. Daher unterstützt dieses Ergebnis die Zulässigkeit der besprochene Methode der Auswertung der Neutronen-Spin-Echo-Daten mittels des effektiven Diffusionskoeffizienten. Dennoch soll im folgenden Abschnitt eine alternative Herangehensweise zur Auswertung der Daten besprochen werden, die auf einer Beschreibung der Messdaten mit einer doppelt-exponentiellen Modellfunktion basiert. Die aus diesem Ansatz gewonnenen Ergebnisse sollen mit den soeben präsentierten verglichen werden.

6.2.2 Doppelt-exponentieller Ansatz

Die Betrachtung des effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt nur die anfängliche Steigung der intermediären Streufunktion. Ihr tatsächlicher Verlauf weicht jedoch bei größeren q von einem einfach-exponentiellen Verhalten ab. Um die Beschreibung der intermediären Streufunktion zu verbessern und um die in diesen Daten enthaltenen Informationen

zu nutzen, wird im folgenden nun ein doppelt-exponentieller Ansatz zur Beschreibung der Daten verwendet. Ausgehend von der Grundgleichung für die Intensität der Streuung an dünnen Schalen [116],

$$I(q, t) = \left\langle e^{-D_{\text{trans}} q^2 t} V_s^2 \Delta \rho^2 \cdot \left[f_0 + \sum_{l \geq 2} \frac{2l+1}{4\pi} f_l \langle |u_l^2| \rangle e^{-\frac{t}{\tau_l}} \right] \right\rangle, \quad (6.2)$$

kann die Modellfunktion zur Beschreibung der intermediären Streufunktion unter Berücksichtigung der Moden bis $l = 2$ berechnet werden:

$$\frac{I(q, t)}{I(q, 0)} = a \exp(-D_{\text{trans}} \cdot q^2 t) + (1 - a) \exp(-\Gamma_2 t), \quad (6.3)$$

Aus dem Parameter Γ_2 lässt sich die Relaxationsrate der zweiten Mode der Tensidmembran mit der Gleichung

$$\tau_2^{-1} = \Gamma_2 - D_{\text{trans}} \cdot q^2 \quad (6.4)$$

bestimmen. Der Wichtungsfaktor a vor den Exponentialfunktionen ist [117]

$$a = \frac{f_0}{f_0 + \frac{5}{4\pi} f_2 u_2^2} \quad (6.5)$$

mit

$$f_0 = j_0^2(qR) + j_0(qR) [(4 - qR)j_0(qR) - 2qRj_1(qR)] \frac{5}{4\pi} u_2^2 \quad (6.6)$$

und

$$f_2 = [4j_2(qR) - qRj_3(qR)]^2 \quad (6.7)$$

In dieser Beschreibung der intermediären Streufunktion werden Schwingungsmoden mit $l > 2$ vernachlässigt. j_n sind die sphärischen Besselfunktionen n ter Ordnung und u_2 die Amplitude der $l = 2$ -Mode.

Kleine Mikroemulsionströpfchen

Gleichung (6.3) wurde zunächst an die Messdaten der $W = 5, 8$ -Mikroemulsionen angepasst. Dabei wurden D_{trans} und τ_2 global für eine Messreihe und a für jeden Datensatz eines q -Wertes individuell angepasst. Abbildung 6.6 zeigt exemplarisch die Daten der Mikroemulsionströpfchen mit $\Phi = 0, 1$ und $W = 5, 8$ bei 20°C und $\lambda = 6 \text{ \AA}$. Das doppelt-exponentielle Modell beschreibt die intermediären Streufunktionen sehr gut, insbesondere bei größeren q im Gegensatz zur Beschreibung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

Die auf diese Weise ermittelten Werte für τ_2^{-1} liegen für alle untersuchten polymer-freien Proben unabhängig von der Temperatur und dem Tröpfchenradius konstant bei $\tau_2^{-1} \approx 0,25 \text{ ns}^{-1}$. Die Relaxationszeit der $l = 2$ -Mode liegt also bei $\tau_2 \approx 4 \text{ ns}$ und ist damit um einen Faktor 0,5 kleiner als bei der Auswertung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

Wie bereits erwähnt, wurde der Wichtungsfaktor a der beiden Exponentialfunktionen in Gleichung (6.3) für jedes q getrennt angepasst. Abbildung 6.7 zeigt die ermittelten Werte

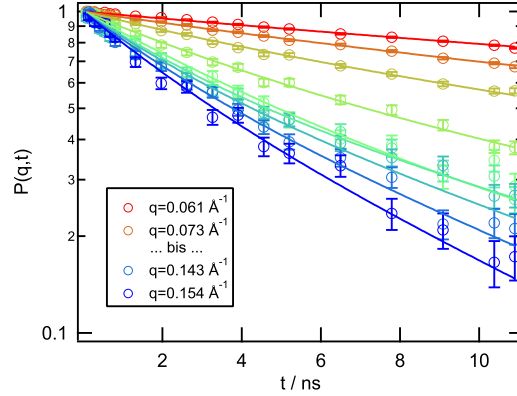


Abbildung 6.6.: Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion der $C_{12}E_4/D_2O/d$ -Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 5,8$ bei 20°C und $\lambda = 6 \text{ \AA}$.

des Parameters. Man erkennt, dass der Wert für $q < 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ sehr nahe bei 1 liegt. Dies bedeutet, dass in diesem q -Bereich hauptsächlich die Translationsdiffusion einen Einfluss auf die beobachtete Dynamik hat. Wird q größer, fällt a ab, bis es ein Minimum erreicht hat und dann wieder ansteigt. Das Minimum liegt in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur [118] bei $qR \approx 3$. Gleichung (6.5) sagt dieses Verhalten von a qualitativ voraus. Die gestrichelte Linie in Abbildung 6.7 zeigt zur Veranschaulichung Gleichung (6.5) unter Berücksichtigung der Polydispersität des Kugelradius R . In der dargestellten Kurve ist $\langle |u_2|^2 \rangle \approx 0,2$. Die gute Übereinstimmung zwischen den an die Daten angepassten Werten für a und Gleichung (6.5) bis zum auftretenden Minimum untermauert die Gültigkeit des gewählten Ansatzes zur Beschreibung der Daten.

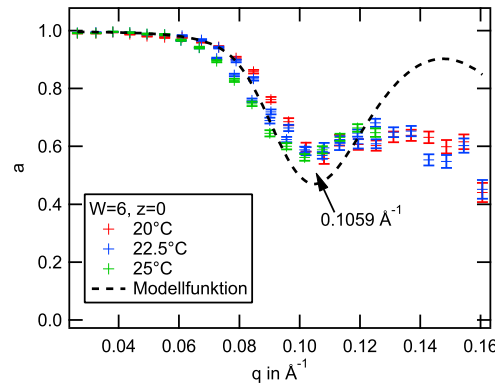


Abbildung 6.7.: Wichtungsfaktor a der doppelt-exponentiellen Beschreibung der $C_{12}E_4/D_2O/d$ -Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 5,8$. Die gestrichelte Linie ist die Modellfunktion nach Gleichung (6.5), wobei die Polydispersität der Tröpfchen berücksichtigt wurde.

Bei größeren q -Werten weicht a jedoch vom erwarteten Verlauf ab. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in diesem q -Intervall a und das ebenfalls angepasste τ_2^{-1} stark korrelieren. Dies führt dazu, dass, wie oben berichtet, der ermittelte Wert der Relaxationsrate größer als

erwartet ist. Aus diesem Grund wurde die Modellfunktion derart angepasst, dass anstelle einer individuellen Anpassung von a an jeden Datensatz Gleichung (6.5) und damit $\langle |u_2|^2 \rangle$ sowie der Tröpfchenradius global an die Daten angepasst wurde. Dabei wurde die aus den SANS-Messungen bekannte Polydispersität der Mikroemulsionströpfchen berücksichtigt.

In Tabelle 6.2 werden die aus der Beschreibung der Daten gewonnenen Modellparameter gezeigt. Man erkennt, dass die Translationsdiffusionskoeffizienten für die $W = 6$ -Probe linear mit der Temperatur steigen. Er sinkt dagegen bei Vergrößerung der Tröpfchen und fester Temperatur. Beide Befunde werden von der Stokes-Einstein-Gleichung qualitativ vorhergesagt, weichen jedoch quantitativ davon ab: Die Steigung mit der Temperatur ist deutlich größer als man dies für Teilchen mit dem ermittelten Tröpfchenradius erwarten würde. Auf der anderen Seite fällt der Diffusionskoeffizient mit steigenden Tröpfchenradius weniger schnell als dies die Stokes-Einstein-Gleichung vorhersagt. Beide Beobachtungen lassen sich erneut damit erklären, dass neben den Mikroemulsionströpfchen eine nicht zu vernachlässigende Anzahl an Tensidmolekülen als Unimere gelöst in der Probe vorkommt. Diese Moleküle haben einen deutlich höheren Translationsdiffusionskoeffizienten und beeinflussen die erhaltenen Modellparameter in der beobachteten Weise.

Tabelle 6.2.: Modellparameter des doppelt-exponentiellen Ansatzes zur Beschreibung der Mikroemulsionsdynamik

	$W = 6, z = 0$	$W = 17, z = 0$
T	D_{eff} in $\text{\AA}^2/\text{ns}$	
20,0°C	$5,76 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,05$
22,5°C	$6,22 \pm 0,02$	–
25,0°C	$6,61 \pm 0,02$	–
T	τ_2^{-1} in ns^{-1}	
20,0°C	$0,15 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
22,5°C	$0,12 \pm 0,01$	–
25,0°C	$0,09 \pm 0,01$	–
T	κ in $k_B T$	
20,0°C	$0,30 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,04$
22,5°C	$0,30 \pm 0,07$	–
25,0°C	$0,25 \pm 0,06$	–

Die ermittelten Relaxationsraten liegen im Bereich der Relaxationsraten, die mithilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt wurden. Es fällt jedoch auf, dass die Relaxationsraten bei Erhöhung der Temperatur kleiner werden. Dieser Effekt ist bei der Beschreibung der Daten mit effektivem Diffusionskoeffizienten nicht aufgefallen, da die Höhe des Peak des effektiven Diffusionskoeffizienten maßgeblich für die Höhe der Relaxationsrate ist und die Anpassung der Modellfunktion an den effektiven Diffusionskoeffizienten offenbar nicht sensitiv auf Veränderungen in dieser Größe ist.

Mithilfe der aus der Kleinwinkelneutronenstreuung erhaltenen Erkenntnisse lässt sich aus der Relaxationszeit die Biegesteifigkeit der Tensidschicht berechnen. Für das $W = 6$ -System ($\varsigma = 0,285 \pm 0,001$) erhält man bei $T = 20^\circ\text{C}$:

$$\kappa = (0,30 \pm 0,06) k_B T$$

Der erhaltene Wert liegt innerhalb der Fehlerschranke der im vorhergehenden Abschnitt bestimmten Biegesteifigkeit. Die Größenordnung der ermittelten Biegesteifigkeiten scheinen daher korrekt zu sein.

Große Mikroemulsionströpfchen

Auch das $W = 17$ -Mikroemulsionssystem wurde zunächst mit dem besprochenen Ansatz einer doppelten Exponentialfunktion und der individuellen Anpassung des Parameters a pro Datensatz beschrieben. Wie auch im Falle kleiner Mikroemulsionströpfchen zeigte sich eine starke Korrelation der Parameter a und τ_2^{-1} , die die Interpretation der Modellparameter schwierig machte. Erschwerend kommt hinzu, dass die Abweichung der intermediären Streufunktion des Systems von der eines Systems, das einzig Translationsdiffusion aufweist, geringer als im Falle kleiner Tröpfchen ist. Dies zeigte sich in der im Vergleich sehr langen Relaxationszeit der Tensidfluktuation. Darüber hinaus liegen im relevanten q -Bereich weniger Messungen vor, als dies im Falle der kleinen Tröpfchen der Fall war.

Aus diesem Grund wurden auch hier a in Gleichung (6.3) durch (6.5) ersetzt und Tröpfchenradius R sowie $\langle |u_2|^2 \rangle$ global über alle q -Datensätze angepasst. Weiterhin wurde die aus den Kleinwinkelneutronenstreu-Messungen bekannte Polydispersität der Tröpfchen berücksichtigt.

Die auf diese Weise ermittelten Modellparameter beschreiben die Messdaten sehr gut. Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch die Daten und deren Beschreibung bei $\lambda = 9 \text{ \AA}$. Man erhält $\langle |u_2|^2 \rangle = 0,04 \pm 0,01$ sowie einen Tröpfchenradius $R = (63,3 \pm 0,3) \text{ \AA}$. Der ermittelte Tröpfchenradius entspricht in etwa der Summe aus Kernradius und Tensidschale, die aus den SANS-Messungen bekannt sind.

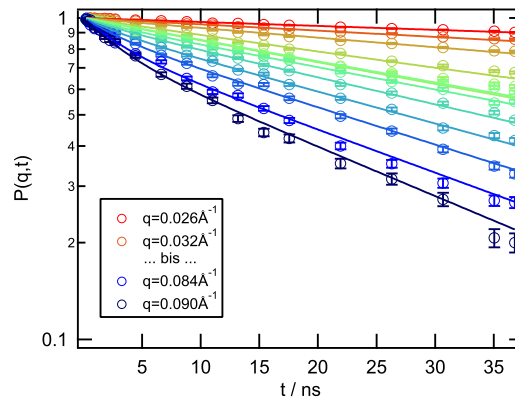


Abbildung 6.8.: Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion der $C_{12}E_4/D_2O/d$ -Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$ und $W = 17$ bei 20°C und $\lambda = 9 \text{ \AA}$.

Mit diesem Radius und der für das $W = 17$ -System ermittelten Relaxationzeit (siehe Tabelle 6.2) ist die Biegesteifigkeit des Systems

$$\kappa = (0,34 \pm 0,04) k_B T.$$

Dieser Wert entspricht der im vorhergehenden Abschnitt bestimmten Biegesteifigkeit, die mithilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt wurde.

6.2.3 Diskussion

Die Relaxationsmoden der Tensidschicht können durch Biegekräfte an den Tensidmolekülen oder durch die Grenzflächenspannung kontrolliert werden. Zur Prüfung, welcher der beiden Effekte dominiert, wurde der Quotient $D_{\text{eff}}(q_{\text{max}})/D_{\text{trans}}$ an der Stelle des ersten Maximums des effektiven Diffusionskoeffizienten gebildet. Dominiert die Grenzflächenspannung, so wird erwartet, dass der Quotient proportional mit dem Quadrat der Kugelradien wächst, während er bei Dominanz der Biegekräfte konstant bei Veränderung der Tröpfchengröße bleiben sollte [119]. Für das System mit $W = 6$ und $T = 20^\circ\text{C}$ wurde $D_{\text{eff}}(q_{\text{max}})/D_{\text{trans}} = 2,6 \pm 0,3$ und für $W = 12$ und $T = 20^\circ\text{C}$ wurde $D_{\text{eff}}(q_{\text{max}})/D_{\text{trans}} = 2,3 \pm 0,4$ ermittelt. Im untersuchten System dominieren damit die Biegekräfte und die Konzentration der Auswertung und Diskussion auf die Biegesteifigkeit des Tensides ist zulässig.

Sowohl die Modellierung der Messdaten mit einer doppelten Exponentialfunktion als auch der Ansatz, nur aus der anfänglichen Steigung der intermediären Streufunktion den effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, hat bei den jeweils untersuchten Systemen zu übereinstimmenden Resultaten für die Relaxationsrate geführt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass beide Methoden gültig sind, um Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der Tensidmembran zu treffen. Die Methode des effektiven Diffusionskoeffizienten ist dabei anschaulicher, während die Auswertung der intermediären Streufunktion mit dem doppelt-exponentiellen Ansatz sensibler auf kleine Änderungen der Relaxationsrate ist.

Die ermittelten Biegesteifigkeiten sind in allen vier Fällen ähnlich. Dies war zu erwarten, da die Biegesteifigkeit der Tensidschicht eine mechanische Eigenschaft des ternären Systems ist und von den Eigenschaften der das System konstituierenden Stoffe abhängt. Ihr Mittelwert beträgt bei 20°C im betrachteten System bestehend aus C_{12}E_4 , deuteriertem Wasser und deuteriertem Octan $\langle\kappa\rangle = (0,31 \pm 0,03)k_B T$.

In der Literatur wird über vergleichbare Experimente an ähnlichen Proben berichtet. *Hellweg et al.* [117] untersuchten Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen und verwendeten als Tensid C_8E_3 bzw. C_{10}E_4 . Die aus Neutronen-Spin-Echo-Messungen bei einer Proben temperatur von $10,1^\circ\text{C}$ bestimmte Relaxationszeit der zweiten Mode betrug $\tau_2 \approx 8$ ns. In einer früheren Veröffentlichung [118] wurde bei einem Öl-in-Wasser-System bestehend aus C_{10}E_4 bei der deutlich höheren Temperatur $T = 32^\circ\text{C}$ annähernd die gleiche Relaxationszeit gefunden. Der Tröpfchenradius des untersuchten Systems betrug ungefähr $R \approx 50$ Å. Damit ergibt sich eine Biegesteifigkeit von $\kappa \approx 0,9k_B T$, die ungefähr dreimal so groß wie die in der vorliegenden Arbeit ermittelte ist.

In einer weiteren Arbeit untersuchten *Hellweg et al.* inverse C_{10}E_4 mit einem Tröpfchenradius von 4 nm [120]. Die Relaxationszeit der $l = 2$ -Mode wurde aus NSE-Messungen zu 5,4 ns bestimmt und stimmt damit sehr gut mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Relaxationszeit überein. Die Biegesteifigkeit des Systems wird zu $\kappa = 0,88k_B T$ ermittelt. Sie stimmt also mit der Biegesteifigkeit des gleichen Systems im Falle der regulären (Öl-in-Wasser-) Mizellen überein. Auch hier scheint die Biegesteifigkeit eine Eigenschaft zu sein, die nur von den Komponenten aber nicht der Komposition des ternären Systems abhängt.

Weitere Veröffentlichungen berichten von analogen Experimenten an Mikroemulsionssystemen aus anionischen Tensiden. *Farago et al.* [116] findet für die Tensidschicht einer SDS-Mikroemulsionen in der lamellaren Phase eine Relaxationszeit von $\tau_2 \approx 4$ ns. *Kuttich et al.* [112] untersuchten inverse Mikroemulsionen mit dem Tensid AOT und stellten fest,

dass die $l = 2$ -Relaxationszeit der AOT-Schale von der Tröpfchengröße abhängig ist. Für Kernradien von $r_C \approx 17,5 \text{ \AA}$ wurde $\tau_2 = 2 \text{ ns}$ und für $r_C \approx 25 \text{ \AA}$ wurde $\tau_2 = 8 \text{ ns}$ bestimmt. Die Biegesteifigkeiten lagen bei $\kappa \approx 0,5k_B T$. Die erwähnte Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Tröpfchenradius zeigt sich auch in der vorliegenden Arbeit.

Kawabata et al. führte eine Reihe an NSE-Studien an Wasser-AOT-Decan-Systemen durch [77, 90, 111]. Sie zeigten, dass bei Erhöhung der Temperatur des untersuchten Systems der effektive Diffusionskoeffizient aufgrund einer stärkeren Translationsdiffusion steigt, gleichzeitig jedoch die Biegesteifigkeit der Tensidschicht geringer wird. Dies wird mit einer Vergrößerung der Fläche pro Tensidmolekül bei steigender Temperatur in Verbindung gebracht. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System zeigt ein solches Verhalten nicht: In Kapitel 4.4 wurde gezeigt, dass die Tröpfchenradien des Mikroemulsionssystems im stabilen Bereich des Phasendiagramms bei hinreichend kleinen Tröpfchenradien unter Änderung der Temperatur nahezu konstant bleiben. Damit ist auch die Fläche pro Tensidmolekül erhalten. Dementsprechend sind die ermittelten Biegesteifigkeiten des Wasser-C₁₂E₄-Octan-Systems im Rahmen des Messfehlers nahezu identisch.

6.3 Polymerbeladene nicht-ionische Mikroemulsionen

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die Schalendynamik reiner nicht-ionischer Mikroemulsionströpfchen bestehend aus Wasser, C₁₂E₄ und Octan besprochen wurde, soll im folgenden nun untersucht werden, welchen Effekt die Hinzugabe von Polymeren zum Mikroemulsionssystem hat. Dazu werden jeweils eine polymerfreie und eine polymerhaltige Mikroemulsion zweier Tröpfchengrößen gegenüber gestellt und der effektive Diffusionskoeffizient verglichen. Es wird sich zeigen, dass sich das System kleiner Tröpfchen und das System großer Tröpfchen grundsätzlich gleich verhalten, der durch die Beladung hervorgerufene Effekt bei kleinen Tröpfchen jedoch deutlich stärker ausgeprägt ist.

6.3.1 Kleine Mikroemulsionströpfchen

Die intermediäre Streufunktion kleiner Mikroemulsionströpfchen mit im Durchschnitt 1,5 PEG-Molekülen pro Tröpfchen ($W = 6$, $z = 1,5$) wurde gemessen und die anfängliche Steigung für jeden q -Datensatz bestimmt, um den effektiven Diffusionskoeffizienten zu untersuchen.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist in Abbildung 6.9 gemeinsam mit dem des analogen nicht-polymerbeladenen Systems dargestellt. Es zeigt sich, dass das Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur unbeladenen Probe zu kleineren q -Werten verschoben ist. Dies deutet auf größere Strukturen in der Probe hin und steht im Einklang mit SANS-Messungen am System, die eine leichte Vergrößerung der Tröpfchen im beladenen Fall nachweisen.

Die Höhe des Maximums des beladenen Systems ist deutlich geringer als im Falle der reinen Mikroemulsion. Dies kann auf eine Verlangsamung der Dynamik der Tensidmembran zurückgeführt werden.

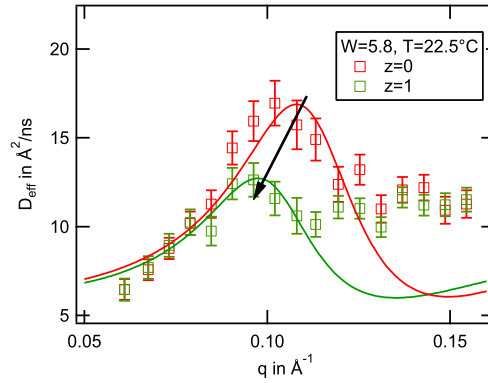


Abbildung 6.9.: Effektiver Diffusionskoeffizient, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$, $z = 0$ (rot) und $z = 1$ (grün). Die Linien zeigen die Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten mit Gleichung (3.54).

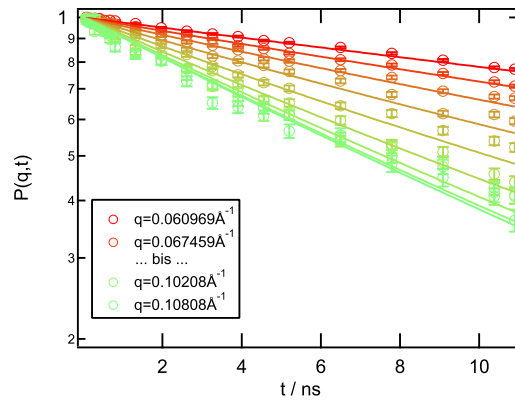


Abbildung 6.10.: Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion der $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$ und $z = 1$ bei $22,5^\circ\text{C}$ und $\lambda = 6 \text{ \AA}$.

Zur Quantifizierung des Effektes wurde die intermediäre Streufunktion mithilfe des diskutierten doppelt-exponentiellen Ansatzes beschrieben. Abbildung 6.10 zeigt diese Beschreibung exemplarisch für $\lambda = 6 \text{ \AA}$. Man erhält für die Schalenfluktuation

$$\begin{aligned}\langle |u_2|^2 \rangle &= (0,23 \pm 0,01) \\ \tau_2^{-1} &= (0,070 \pm 0,002) \text{ ns}^{-1}\end{aligned}$$

und damit eine Relaxationszeit von $14,3 \pm 0,4 \text{ ns}$. Sie liegt damit ungefähr einen Faktor 2 über der Relaxationszeit der polymerfreien Probe. Mithilfe dieses Ergebnisses und der Kenntnis der Polydispersität der Tröpfchen aus den SANS-Messungen ($\varsigma = 0,32 \pm 0,01$) soll nun die Biegesteifigkeit der Tensidschicht berechnet werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass in Gleichung (3.56) die Viskosität des Mediums in den Tröpfchen eingeht. Diese ist durch die Lösung des Polymeren im Wasser höher als im Falle der reinen Mikroemulsion. Wird die höhere Viskosität nicht berücksichtigt, würde dies zur Ermittlung eines zu kleinen Wertes für die Biegesteifigkeit führen. Daher soll nun zunächst die Viskosität der Polymerlösung in den Tröpfchen abgeschätzt werden.

Von der Präparation der Proben ist die Polymerkonzentration im Wasser des untersuchten Systems bekannt. Sie beträgt $c = 79,9 \text{ g/L}$ und liegt damit deutlich unter der Überlapp-Konzentration ($c^* \approx 220 \text{ g/L}$)³. Die intrinsische Viskosität von PEO mit einem Molekulargewicht $M = 2000 \text{ g/Mol}$ beträgt $[\eta] = 0,0087 \text{ l/g}$ [121]. Für die Viskosität der Polymerlösung in den Tröpfchen gilt dann

$$\eta_W = \eta_{\text{Wasser}}([\eta]c + 1) \quad (6.8)$$

und damit im untersuchten System $\eta_W \approx 1,7 \cdot \eta_{\text{Wasser}}$. Die Biegesteifigkeit ergibt mit dieser Viskosität

$$\kappa = (0,30 \pm 0,07) k_B T$$

und ist damit identisch mit der Biegesteifigkeit der Tensidschicht in der Mikroemulsion ohne Polymerbeladung.

Im Falle der kleinen Tröpfchen beeinflusst die Anwesenheit des Polymeren also die Dynamik des Tröpfchens durch eine Verlangsamung der Schalendynamik, für die die Viskosität des Mediums im Tröpfchen ursächlich ist. Ein Einfluss auf die Tensidschicht und deren mechanischen Eigenschaften kann jedoch nicht festgestellt werden.

6.3.2 Große Mikroemulsionströpfchen

Abbildung 6.11 zeigt den effektiven Diffusionskoeffizienten der Mikroemulsionsprobe mit $W = 17$ und $z = 7$ im Vergleich zur Probe ohne Polymerbeladung. Es zeigt sich, dass der erhaltene effektive Diffusionskoeffizient nahezu identisch ist.

Wie bereit erwähnt ist die Auswertung der Messdaten mithilfe der doppelt-exponentiellen Beschreibung der intermediären Streufunktion sensitiver auf kleine Änderungen der Schalendynamik. Abbildung 6.12 zeigt die Beschreibung der intermediären Streufunktion mit

³ Die Überlapp-Konzentration wurde berechnet mit $c^* = \frac{M}{4/3 \pi R_G^3 N_A}$ und dem in Kapitel 5.3 bestimmten Trägheitsradius.

dem doppelt-exponentiellen Ansatz für $\lambda = 9 \text{ \AA}$. Die Relaxationsrate der Tensidfluktuation weicht tatsächlich leicht von denen des nicht-polymerbeladenen Systems ab:

$$\tau_2^{-1} = (0,0088 \pm 0,0006) \text{ ns}^{-1}$$

Für die Berechnung der Biegesteifigkeit ist es wiederum notwendig, die Viskositätsänderung im Tröpfchenkern durch die Hinzugabe von PEO zu berücksichtigen. Die Polymerkonzentration in der Wasserlösung beträgt $c = 33,6 \text{ g/L}$. Für die Viskosität gilt damit $\eta_W \approx 1,3 \cdot \eta_{\text{Wasser}}$. Mit der aus den SANS-Messungen bestimmten Polydispersität ($\varsigma = 0,214 \pm 0,001$) erhält man

$$\kappa = (0,35 \pm 0,04) k_B T.$$

Dies stimmt mit der Biegesteifigkeit überein, die für das polymerfreie System mit gleichem Tröpfchenradius ermittelt wurde. Die Zugabe des Polymeren ändert die mechanischen Eigenschaften der Tensidschicht im Falle der großen Mikroemulsionströpfchen also nicht und es ist lediglich eine kleine Verringerung der Relaxationsrate aufgrund der höheren Viskosität des mit Polymer beladenen Wasserkerns beobachtbar.

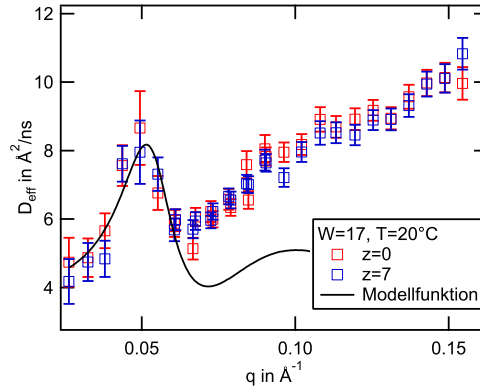


Abbildung 6.11.: Effektiver Diffusionskoeffizient, $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{D}_2\text{O}/\text{d-Octan}$, $\Phi = 0,1$, $W = 17$, $z = 0$ (rot) und $z = 7$ (blau). Die schwarze Linie zeigt die Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten mit Gleichung (3.54).

6.3.3 Diskussion

Die beiden untersuchten polymerbeladenen Mikroemulsionssysteme zeigen ein ähnliches Verhalten. In beiden Fällen ändert sich die Biegesteifigkeit der Tensidmembran im Vergleich zum polymerfreien System nicht. Allerdings wird beobachtet, dass die Relaxationszeiten der $l = 2$ -Mode unter Polymerzugabe ansteigen. Dieser Effekt ist beim untersuchten System mit kleineren Tröpfchen stärker ausgeprägt und kann mit dem Anstieg der Viskosität innerhalb des Tröpfchens erklärt werden, die durch die Zugabe des Polymeren verursacht wird. Die Höhe der Viskosität hängt dabei von der Polymerkonzentration im Wasser ab, aber nicht von der effektiven Anzahl an Polymerketten pro Tröpfchen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit

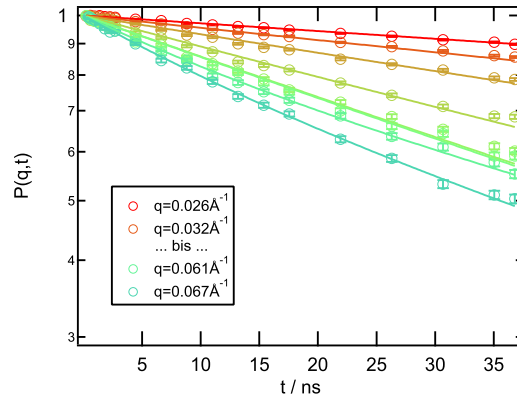


Abbildung 6.12.: Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion der $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$ -Mikroemulsion mit $\Phi = 0,1$, $W = 17$ und $z = 7$ bei 20°C und $\lambda = 9 \text{ \AA}$.

untersuchten Proben war die Polymerkonzentration im Falle der kleinen Tröpfchen deutlich größer als im Falle der großen Tröpfchen, während die effektive Anzahl an Polymerketten pro Tröpfchen deutlich kleiner war.

Kuttich et al. [112] untersuchten AOT-Mikroemulsionen mithilfe von Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie und machten die Beobachtung, dass sich unter Polymerzugabe die Biegesteifigkeit der Tensidschicht kleiner Tröpfchen ($r_C \approx 16 \text{ \AA}$) deutlich, größerer Tröpfchen ($r_C \approx 26 \text{ \AA}$) dagegen zunächst kaum und erst bei hohen Polymerkonzentrationen merkbar verringert. Die Biegesteifigkeit bei kleinen Tröpfchenradien sinkt dabei auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes ohne Polymer im Tröpfchen. Die Untersuchung der Biegesteifigkeit der Tensidschicht in Tröpfchen mit einem Kernradius $r_C \approx 52 \text{ \AA}$ ergab dagegen, dass die Biegesteifigkeit mit z wächst [122].

Beide Befunde lassen darauf schließen, dass der Einfluss des Polymeren auf die Tensidschicht in anionischem und nicht-ionischem System über verschiedene Mechanismen funktioniert.

Im Fall der AOT-Mikroemulsionen sorgt eine Polymerbeladung kleiner Tröpfchen für eine Destabilisierung der Tensidschicht aufgrund der räumlichen Einschränkung des Polymeren in einem ähnlich großen Tröpfchen. PEG adsorbiert dabei an die AOT-Schicht. Sind die Tröpfchen ausreichend groß, so sorgt dies für eine Steigerung der Biegesteifigkeit. Einen weiteren Hinweis darauf, dass PEG in die AOT-Schicht eindringt, geben Untersuchungen, die zeigen, dass der Tröpfchenradius der AOT-Mikroemulsionen unter Zugabe von PEG größer wird, sofern man bei der Berechnung der Tröpfchenradien die Polydispersität dieser berücksichtigt [123]. Ein Eindringen des Polymeren in die Tensidschicht hat eine Vergrößerung der Tensidfläche an der Grenzfläche zur Folge, was wiederum den Radius des Tröpfchens vergrößert.

In Kapitel 5 wurde anhand von SANS-Messungen diskutiert, dass die Polydispersität anionischer Mikroemulsionen abhängig von der Oberflächenbedeckung der Tensidschicht durch hinzugegebenes PEG ist. Dies steht im Einklang mit den hier diskutierten Ergebnissen.

Dagegen lassen sich bei der nicht-ionischen $C_{12}E_4$ -Mikroemulsion in der vorliegenden Arbeit kein Einfluss durch PEG auf die Biegesteifigkeit der Tensidschicht nachweisen. Ebenso wenig wurde eine Abhängigkeit der Polydispersität von der (möglichen) Grenzflächenbe-

deckung des PEG an der Tensidschicht beobachtet. Es kann daher geschlossen werden, dass die Polymermoleküle rein repulsiv mit dem Tensid $C_{12}E_4$ wechselwirken und sich vielmehr innerhalb des Wasserkerns als an der Grenzfläche des Tröpfchens aufhalten.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Neutronen-Spin-Echo-Experimente an zwei verschiedenen nicht-ionischen $C_{12}E_4$ -Wasser-Octan-Mikroemulsionssystemen ohne und mit PEG-Beladung vorgestellt. Es wurden kleine Tröpfchen ($r_C \approx 20 \text{ \AA}$) ohne Polymer temperaturabhängig studiert und dann mit $z = 1,5$ PEG-Ketten pro Tröpfchen beladen. Daneben wurde ein System mit großen Tröpfchen ($r_C \approx 50 \text{ \AA}$) und $z = 7$ PEG-Ketten pro Tröpfchen untersucht und die Ergebnisse verglichen.

Die wichtigsten Erkenntnisse des Kapitels sind:

- Die gemessene intermediäre Streufunktion wurde auf zwei Arten ausgewertet. Wird an sie eine Exponentialfunktion angepasst und dabei nur die anfängliche Steigung der intermediären Streufunktion berücksichtigt, erhält man den effektiven Diffusionskoeffizienten des untersuchten Systems, der abhängig von q Informationen über die Translations-Diffusion und die Schalenfluktuation liefert und anschaulich interpretiert werden kann. Eine andere Herangehensweise ist die Anpassung einer doppelt-exponentiellen Modellfunktion an die intermediäre Streufunktion. Mithilfe einer gemeinsamen Auswertung der q -Reihe einer Probe und einer Verknüpfung der Modellparameter lassen sich eine Reduzierung der Anzahl an Fitparametern und direkte Schlüsse auf die Relaxationszeit der $l = 2$ -Mode der Schalenfluktuation erreichen.
- Die Auswertung mit beiden Ansätzen führt bei den untersuchten Systemen zu den gleichen, im folgenden dargestellten Ergebnissen.
- Die Tensidschicht der polymerfreien Mikroemulsionen hat sowohl im Falle der kleinen als auch großen Tröpfchen die gleiche Biegesteifigkeit. Über eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Biegesteifigkeit kann mit dem begrenzten Satz an untersuchten Proben und Temperaturen keine Aussage getroffen werden.
- Die Beladung mit PEG führt sowohl bei den kleinen als auch bei den großen Tröpfchen zu einer Verlangsamung der Schalendynamik. Dieser Effekt ist bei den kleinen Tröpfchen deutlich ausgeprägter als bei den großen Tröpfchen. Dieser Effekt wird der höheren Viskosität des Wasserkerns aufgrund des Vorhandenseins des Polymeren zugeschrieben. Wird die Viskosität berücksichtigt, so ist die ermittelte Biegesteifigkeit der Tensidschicht identisch zu der des polymerfreien Systems.

Es muss kritisch angemerkt werden, dass diese Ergebnisse, obgleich sie ins Gesamtbild der Erkenntnisse der übrigen Kapitel passen, nur anhand zweier verschiedener Mikroemulsionssysteme gemacht wurden. Eine weitere Messreihe mit einer mittleren Tröpfchengröße und verschiedenen Polymerkonzentrationen im Tröpfchen wäre wünschenswert, um die diskutierten Punkte eingehender zu studieren.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine detaillierte Kleinwinkelröntgenstreu-Studie an inversen Mikroemulsionen basierend auf dem nicht-ionischen Tensid $C_{12}E_4$ sowie Wasser als Minoritätsphase und Octan als Matrix gezeigt. Mithilfe dieser Studie wurde ein Phasendiagramm der inversen Tröpfchenphase dieses Mikroemulsionssystems erstellt. Es zeigt sich, dass bei Raumtemperatur stabile Tröpfchen vorliegen und deren Radius wie im Falle von anionischen AOT-Mikroemulsionen linear vom molaren Wasser zu Tensid-Verhältnis abhängt. Berücksichtigt man die Löslichkeit von Tensid-Unimeren in der Matrix, so ist der Radius der Tröpfchen unabhängig von der Tröpfchendichte des Systems.

Erhöht man die Temperatur, so stößt man auf eine vom Tröpfchenradius abhängende obere Phasengrenze, ab der das System in eine Tröpfchen- und eine Wasser-Überschussphase entmischt. Auf der Phasengrenze verhalten sich die Radien gemäß $r_C \propto (T - T_C)^{-1}$, was durch eine lineare Abhängigkeit der Krümmung der Tensidschicht von der Temperatur verursacht wird. Während der Fokus der Arbeit auf der Untersuchung des Phasendiagrammes bei und oberhalb der Raumtemperatur bis zur oberen Phasengrenze lag, wurden Temperaturen darunter nicht beleuchtet. Die Untersuchung des Systems bei Senkung der Temperatur und der dann erwartete Übergang zu bikontinuierlichen oder lamellaren Strukturen insbesondere auch mit PEG-Beladung könnte weitere Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polymeren geben.

Eine Beladung der Mikroemulsionströpfchen mit dem hydrophilen Polymer PEG (1500 g/Mol) veränderte die Eigenschaften des Systems nicht signifikant. Die Struktur und das Phasenverhalten blieben weitestgehend unverändert mit der Ausnahme, dass die obere Phasengrenze im mit PEG beladenen System bei etwas geringeren Temperaturen auftritt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde nun eine Kleinwinkelneutronenstreu-Studie durchgeführt, bei der Wasser und Octan deuteriert, das Tensid und (bei beladenen Proben) das Polymer in deuterierter Form vorlagen. Neben den Mikroemulsionen aus $C_{12}E_4$ wurden vergleichbare Systeme mit dem Tensid AOT untersucht. Durch den Vergleich beider Systeme sollte untersucht werden, wo sich das Polymer im Tröpfchen aufhält.

Zur Auswertung der SANS-Daten wurde ein in dieser Arbeit weiter entwickeltes Kugel-Schale-Modell verwendet, das die Streuung der Mikroemulsionströpfchen beschreibt. Eine Streuung einzelner PEG-Moleküle konnte nicht beobachtet werden. Der Einfluss des Polymeren zeigt sich vor allem in der Polydispersität der Tröpfchen. Während sich bei den $C_{12}E_4$ -Mikroemulsionen die Polydispersität bei Zugabe von PEG nicht merkbar ändert, wird sie im Falle der AOT-Mikroemulsionen signifikant höher. Nimmt man an, dass PEG an der AOT-Schale adsorbiert, so steigt die Polydispersität linear mit der Grenzflächenbedeckung des Polymeren an der Tensidschicht.

Schließlich wurde die Schalendynamik der $C_{12}E_4$ -Wasser-Octan-Mikroemulsion mithilfe von Neutronen-Spin-Echo-Experimenten untersucht. Die Mikroemulsion wurde dabei mit deuteriertem PEG beladen, so dass das Experiment nur auf die Diffusion der Tröpfchen und die Fluktationen der Tensidschicht sensitiv war. Die Beladung mit PEG führte zu einer Verlangsamung der $l = 2$ -Mode der Schale, die auf die Erhöhung der Viskosität des

Wasserkerns durch die Zugabe des Polymeren zurückgeführt wird. Wird dieser Effekt berücksichtigt, so ist die Biegesteifigkeit der Tensidschicht im polymerfreien und beladenen Fall identisch. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur zeigte, dass das Verhalten von AOT-Mikroemulsionen signifikant hiervon abweicht: Im Falle der anionischen Mikroemulsionen führt die Zugabe von PEG je nach Größe der Tröpfchen zu einer geringeren oder einer größeren Biegesteifigkeit der Tensidschicht als im polymerfreien System.

Tabelle 7.1.: Zusammenfassung der Ergebnisse

	Einfluss der PEG-Beladung auf	
	C ₁₂ E ₄ -Mikroemulsionen	AOT-Mikroemulsionen
Struktur	kein Einfluss auf Polydispersität	Polydispersität steigt mit Grenzflächenbedeckung
Dynamik	kein Einfluss auf Biegesteifigkeit	Biegesteifigkeit nimmt abhängig vom Tröpfchenradius zu/ab

Tabelle 7.1 fasst die Ergebnisse bei PEG-Beladung von nicht-ionischen und anionischen Mikroemulsionen zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert wurden. Es ist offensichtlich, dass PEG und das jeweilige Tensid auf unterschiedliche Weise wechselwirken. Im Falle der AOT-Mikroemulsionen werden deutliche Änderungen am Mikroemulsionssystem beobachtet, die ,wie am Beispiel der Polydispersität, proportional zu einer möglichen Grenzflächenbedeckung des Polymeren an der Tensidschicht sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen daher den Schluss zu, dass PEG an der AOT-Grenzfläche in den Mikroemulsionströpfchen adsorbiert und dadurch die Grenzflächeneigenschaften ändert.

Im Falle der C₁₂E₄-Mikroemulsionen wurde dagegen festgestellt, dass die PEG-Beladung keine direkte Auswirkungen auf die Tensidschicht hat. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass Polymermoleküle an der Grenzfläche adsorbieren. Vielmehr deuten die Befunde darauf hin, dass PEG in nicht-ionischen Mikroemulsionen als isolierte Polymerkette innerhalb der Wasserkerns lokalisiert sind und nur rein sterisch mit der Tensidschale wechselwirken.





A Verwendete Notation

Symbol	Beschreibung
A	Fläche
a_T	Fläche eines Tensidmoleküls an Grenzfläche
b	Streulänge
c, c_1, c_2	Krümmung einer Tensidschicht
c_0	bevorzugte Tensidkrümmung
E, ϵ	Energie
F	Freie Energie
H	Mittlere Tensidkrümmung
I	Intensität
K	Gaußsche Krümmung einer Tensidschicht
\vec{k}	Wellenvektor
l	Länge
\bar{M}	Molmasse
\bar{M}_n	Zahlenmittel eines Polymeren
\bar{M}_w	Gewichtsmittel eines Polymeren
m_O, m_T, m_W	Masse des Öl, Tensids bzw. Wassers einer Mikroemulsion
N, n	Anzahl
N_T, N_W	Teilchenanzahl Tensid bzw. Wasser
$P(q, t)$	Intermediäre Streufunktion
p	Packungsparameter
$p(x)$	Verteilungsfunktion von x
\vec{q}	Streuvektor
R, r	Radius
r_C	Radius des Wasserkern eines Mikroemulsionströpfchens
r_{EE}	End-zu-End-Abstand eines Polymeren
r_G	Trägheitsradius eines Polymeren
r_{HS}	Harte-Kugel-Radius
S	Entropie

$S(q, \omega)$	Dynamischer Strukturfaktor
T	Temperatur
T_l, T_u	Untere bzw. obere Temperaturgrenze des Dreiphasenkörpers einer Mikroemulsion
\tilde{T}	Phaseninversionstemperatur eines Tensids
U	Innere Energie
V_O, V_T, V_W	Volumen von Öl, Tensid bzw. Wasser in der Probe
ν_W	Volumen pro Wassermolekül
ν_T	Volumen pro Tensidkopf
z	mittlere Anzahl von Polymermolekülen in einem Mikroemulsions-tröpfchen
W	Molares Wasser zu Tensid-Verhältnis
α	Massenverhältnis zwischen Wasser und Öl
γ	Massenanteil des Tensids an der Probe
$\tilde{\gamma}$	Minimaler Massenanteil des Tensides zur Ausbildung einer einphasigen Mikroemulsion
γ_i	Massenanteil des Tensids, der zur Mikrostrukturbildung beträgt
$\gamma_{U,O}$	Massenanteil an Tensid-Unimeren an der Öl-Matrix
η_O, η_W	Viskosität der Öl- bzw. Wasser-Phase
2θ	Streuwinkel
κ	Biegesteifigkeit
$\bar{\kappa}$	Gaußmodul
λ	Wellenlänge
μ	Chemisches Potential
Ξ	Grenzflächenbedeckung
ρ	Massendichte
ϱ	Streulängendichte
σ	Standardabweichung
σ	Grenzflächenspannung
$d\sigma/d\Omega$	differentieller Streuquerschnitt
ς	Polydispersität
Φ	Volumenanteil der Tröpfchen in einer Mikroemulsion
Φ_{HS}	Harte-Kugel-Volumenanteil

B Probenpräparation

Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie die untersuchten Mikroemulsionsproben präpariert wurden. Das hier vorgestellte Verfahren hat sich für die untersuchten Systeme als praktikabel erwiesen, da zunächst das Tensid eingewogen wird, was erfahrungsgemäß aufgrund dessen Konsistenz am schwierigsten zu dosieren ist.

1. Einwage des Tensids

Das bei Raumtemperatur flüssige Tensid C₁₂E₄ wird mithilfe einer Kanüle und Spritze in ein Probengläschen gegeben. Im Falle des in fester Form vorliegenden AOT wird das Tensid mit einem Spatel in ein Probengläschen gefüllt. Die Masse m_T des Tensids wird bestimmt.

2. Berechnung der benötigten Mengen an Wasser und Öl

Aus Gleichung (2.14) folgt für die benötigte Masse an Wasser im Mikroemulsionssystem

$$m_W = W m_T \frac{M_W}{M_T} \quad (\text{B.1})$$

mit den Molmassen M_i der Komponenten. Aus Gleichung (2.15) folgt für die benötigte Masse an Öl

$$m_O = \rho_O \frac{1 - \Phi}{\Phi} \left(\frac{m_W}{\rho_W} + \frac{m_T}{\rho_T} \right) \quad (\text{B.2})$$

mit den Massendichten ρ_i der Komponenten.

3. Einwage des Wassers

Mithilfe einer Eppendorfpipette wird ein dieser Masse entsprechendes Volumen in das Probengläschen hinzugefügt und die Masse des hinzugefügten Wassers m_W bestimmt.

4. Einwage des Öls

Mithilfe einer Eppendorfpipette wird ein dieser Masse entsprechendes Volumen in das Probengläschen hinzugefügt und die Masse des hinzugefügten Öls m_O bestimmt.

5. Berechnung von W und Φ Die tatsächlichen Parameter W und Φ werden bestimmt mit

$$W = \frac{m_W}{m_T} \cdot \frac{M_T}{M_W} \quad (\text{B.3})$$

und

$$\Phi = \frac{\frac{m_W}{\rho_W} + \frac{m_T}{\rho_T}}{\frac{m_W}{\rho_W} + \frac{m_T}{\rho_T} + \frac{m_O}{\rho_O}} \quad (\text{B.4})$$

Polymerbeladene Mikroemulsionen

Die Präparation polymerbeladener Mikroemulsionen verläuft grundlegend gleich, allerdings wird anstelle reinen Wassers eine Polymer-Wasser-Lösung verwendet. Die Konzentration c der Lösung berechnet sich mit

$$c = \frac{z}{\frac{4}{3}\pi r_C^3 \frac{N_A}{M_P} - \frac{z}{\rho_P}}, \quad (\text{B.5})$$

wobei z die Anzahl der Polymerknäule in einer Kugel mit Radius r_C , ρ_P und M_P die Massendichte bzw. Molmasse des Polymeren sind.

Fehlerbetrachtung

Davon ausgehend, dass bei der Probenpräparation die Einwaagefehler Δm_i gemacht werden, berechnen sich die Fehler der oben stehenden Größen wie folgt:

$$\Delta W = \sqrt{\left(\frac{1}{m_T} \frac{M_T}{M_W} \Delta m_W\right)^2 + \left(\frac{m_W}{m_T^2} \frac{M_T}{M_W} \Delta m_T\right)^2} \quad (\text{B.6})$$

$$\Delta \Phi = \frac{\sqrt{\left(\frac{m_O}{\rho_O \rho_W} \Delta m_W\right)^2 + \left(\frac{m_O}{\rho_O \rho_T} \Delta m_T\right)^2 + \left(\left(\frac{m_W}{\rho_W \rho_O} + \frac{m_T}{\rho_T \rho_O}\right) \Delta m_O\right)^2}}{\left(\frac{m_W}{\rho_W} + \frac{m_T}{\rho_T} + \frac{m_O}{\rho_O}\right)^2} \quad (\text{B.7})$$

$$\Delta z = \sqrt{\left(\frac{\frac{N_A}{M_P} \frac{4}{3}\pi r_C^3}{\left(1 + \frac{c}{\rho_P}\right)} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{c}{1 + \frac{c}{\rho_P}} \frac{N_A}{M_P} 4\pi r_C^2 \Delta r_C\right)^2} \quad (\text{B.8})$$

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{\rho_W}{m_W} \Delta m_P\right)^2 + \left(\frac{m_P \rho_W}{m_W^2} \Delta m_W\right)^2} \quad (\text{B.9})$$

Abbildungsverzeichnis

2.1. Struktur eines Tensidmoleküls	7
2.2. Schematisches Phasendiagramm einer binären Wasser-Tensid-Mischung . .	8
2.3. Mizellstrukturen in Abhängigkeit des Packungsparameters	8
2.4. Gibbs-Phasendiagramm eines ternären Systems	10
2.5. Phasendiagramm einer symmetrischen Wasser-Öl-Mischung unter Zugabe von Tensid („Fischplot“)	12
2.6. Schematische Darstellung der Mikrostrukturen einer ternären Mikroemulsion	12
2.7. Krümmung einer Tensidschicht	13
2.8. Mittlere Krümmung einer Tensidschicht in Abhängigkeit von der Temperatur	14
2.9. Schwingungsmoden von Mikroemulsionströpfchen	20
2.10. Mikroemulsionströpfchen mit Blockcopolymer	25
3.1. Streugeometrie	28
3.2. Kugel- und Kugel-Schale-Formfaktor	33
3.3. Harte-Kugel-Strukturfaktor	34
3.4. Polymer-Strukturfaktor	36
3.5. Zusammenhänge zwischen den bei Streuexperimenten relevanten Größen . .	37
3.6. Schematischer Aufbau eines Neutronen-Spin-Echo-Experiments	38
4.1. Veranschaulichung der in Kapitel 4 untersuchten Mikroemulsionsproben . .	42
4.2. Schematische Darstellung der 2D-SAXS-Anlage	43
4.3. Veranschaulichung der Polartransformation des zweidimensionalen Streubil- des anhand der Streudaten von Silberbehenat	44
4.4. Schematische Darstellung der Kratky-Kompaktkamera	44
4.5. DSC-Messung an $C_{12}E_4$	45
4.6. Zweidimensionales Streubild von kristallinem $C_{12}E_4$	46
4.7. Kleinwinkelstreuung an $C_{12}E_4$	47
4.8. Streuung einer wasserlosen inversen $C_{12}E_4$ -Mizelle	49
4.9. Röntgenkleinwinkelstreudaten $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser, $\Phi = 0,11$, Variation von W	51
4.10. Radianabhängigkeit $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser bei $\Phi = 0,11$	51
4.11. Röntgenkleinwinkelstreudaten $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser, $\Phi = 0,2$, Variation von W	51
4.12. Radianabhängigkeit $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser bei $\Phi = 0,2$	51
4.13. Röntgenkleinwinkelstreudaten $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser, $\Phi = 0,3$, Variation von W	51
4.14. Radianabhängigkeit $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser bei $\Phi = 0,3$	51
4.15. Kernradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit von W	53
4.16. Kernradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit des korrigierten Wasser-zu-Tensid-Verhältnisses W_i	54

4.17. Wasserradien aller untersuchter Proben in Abhängigkeit des korrigierten inversen Tensidanteils γ_i	54
4.18. Konturplot von $\frac{N_U}{N_T}$ (vgl. Gleichung 4.14) in Abhängigkeit von W und Φ . Im schraffierten Bereich ist $\frac{N_U}{N_T} \geq 1$	55
4.19. Röntgenkleinwinkelstreudaten $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser, $W = 17$, $T = 22^\circ\text{C}$, Variation von T	56
4.20. Temperaturabhängige Kernradien der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$	57
4.21. Temperaturabhängige Tensidkrümmung der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$ und $z = 0$	57
4.22. Kernradien der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion in Abhängigkeit von Massenanteil des Tensids und Temperatur	58
4.23. Exemplarische Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der Licht-Transmission einer Probe ($W = 18$; $\Phi = 0,2$)	59
4.24. Phasengrenzen der $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ bestimmt mit Hilfe von Licht-Transmissionsmessungen	59
4.25. Temperaturabhängige Leitfähigkeit der $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ und $W = 18$	60
4.26. Leitfähigkeiten der Mikroemulsion $C_{12}E_4$ /Wasser/Octan-Mikroemulsion mit $\Phi = 0,2$ in der Tröpfchenphase	60
4.27. Leitfähigkeit von nicht-ionischen Mikroemulsionen ($\Phi = 0,2$) in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius	61
5.1. Temperaturabhängige Kernradien der mit Polymer beladenen $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion ($\Phi = 0,2$, $z = 1$)	68
5.2. Temperaturabhängige Tensidkrümmung der mit Polymer beladenen $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion ($\Phi = 0,2$, $z = 1$)	68
5.3. Vergleich der Kernradien der $C_{12}E_4$ /Octan/Wasser-Mikroemulsion bei $\Phi = 0,2$ mit und ohne Polymer	69
5.4. Neutronenkleinwinkelstreudaten $C_{12}E_4$ /d-Octan/d-Wasser, $\Phi = 0,11$, Variation von W und z	70
5.5. Neutronenkleinwinkelstreudaten AOT/d-Octan/d-Wasser, $\Phi = 0,11$, Variation von W und z	70
5.6. Neutronenkleinwinkelstreudaten PEG in D_2O , Variation von c	71
5.7. Trägheitsradius von PEG	71
5.8. Vergleich der Kernradien	75
5.9. Polydispersität der AOT-Mikroemulsion in Abhängigkeit vom Wasserkernradius	77
5.10. Polydispersität der AOT-Mikroemulsion in Abhängigkeit der Grenzflächenbedeckung Ξ	77
6.1. Intermediäre Streufunktion $C_{12}E_4$ / D_2O /d-Octan, $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$	83
6.2. Effektive Diffusionskoeffizienten, $C_{12}E_4$ / D_2O /d-Octan, $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$.	84
6.3. Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten mit Modellfunktion . . .	85
6.4. Biegesteifigkeit von $C_{12}E_4$ in D_2O /d-Octan-Mikroemulsionen, ermittelt mithilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten, $\Phi = 0,1$, $W = 5,8$, $z = 0$	86

6.5. Effektiver Diffusionskoeffizient, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 17$, $z = 0$	87
6.6. Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 5, 8$, $z = 0$	89
6.7. Wichtungsfaktor der doppelt-exponentiellen Beschreibung	89
6.8. Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 17$, $z = 0$	91
6.9. Effektiver Diffusionskoeffizient, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 5, 8$, $z = 0$ und $z = 1$	94
6.10. Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 5, 8$, $z = 1$	94
6.11. Effektiver Diffusionskoeffizient, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 17$, $z = 0$ und $z = 7$	96
6.12. Doppelt-exponentielle Beschreibung der intermediären Streufunktion, $C_{12}E_4/D_2O/d\text{-Octan}$, $\Phi = 0, 1$, $W = 17$, $z = 7$	97



Tabellenverzeichnis

4.1. Elektronen- und Röntgenstreulängendichten des Mikroemulsionssystems . .	50
5.1. Übersicht der in der Neutronenstreu-Studie untersuchten Proben	70
5.2. Streulängendichten und Modellparameter Kleinwinkelneutronenstreuung . .	74
6.1. Mit Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie untersuchte Proben	82
6.2. Modellparameter des doppelt-exponentiellen Ansatzes zur Beschreibung der Mikroemulsionsdynamik	90
7.1. Zusammenfassung der Ergebnisse	100



Literaturverzeichnis

- [1] M. Jayne Lawrence and Gareth D. Rees. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45(1):89 – 121, 2000. Emulsions for Drug Delivery.
- [2] James W. Jawitz, Michael D. Annable, P. S. C. Rao, and R. Dean Rhue. Field implementation of a Winsor type I surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex inapi as a single-phase microemulsion. *Environmental Science & Technology*, 32(4):523–530, 1998.
- [3] Miguel Magno, Daniel G. Angelescu, and Cosima Stubenrauch. Phase diagrams of non-ionic microemulsions containing reducing agents and metal salts as bases for the synthesis of bimetallic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3):116–123, 2009.
- [4] Ajith Cherian John, Hirotaka Uchiyama, Kazuyoshi Nakamura, and Hironobu Kunieda. Phase behavior of a water/nonionic surfactant/oil ternary system in the presence of polymer oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2):294 – 299, 1997.
- [5] S. Bhattacharya, J. P. Stokes, M. W. Kim, and J. S. Huang. Percolation in an oil-continuous microemulsion. *Physical Review Letters*, 55:1884–1887, Oct 1985.
- [6] Robert Wipf, Sebastian Jaksch, and Bernd Stühn. Dynamics in water-aot-n-decane microemulsions with poly(ethylene glycol) probed by dielectric spectroscopy. *Colloid and Polymer Science*, 288(5):589–601, 2010.
- [7] Wolfgang Meier. Poly(oxyethylene) adsorption in water/oil microemulsions: A conductivity study. *Langmuir*, 12(5):1188–1192, 1996.
- [8] P. G. De Gennes. Interactions between polymers and surfactants. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(22):8407–8413, 1990.
- [9] W. Jahn and R. Strey. Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(8):2294–2301, 1988.
- [10] Sandrine Nave, Julian Eastoe, Richard K. Heenan, David Steytler, and Isabelle Grillo. What is so special about aerosol-ot? 2. microemulsion systems. *Langmuir*, 16(23):8741–8748, 2000.
- [11] S.-H. Chen, S.-L. Chang, and R. Strey. Structural evolution within the one-phase region of a three-component microemulsion system: Water-n-decane-sodium-bis-ethylhexylsulfosuccinate (aot). *The Journal of Chemical Physics*, 93(3):1907–1918, 1990.

-
-
-
- [12] S H Chen, J Rouch, F Sciortino, and P Tartaglia. Static and dynamic properties of water-in-oil microemulsions near the critical and percolation points. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(50):10855, 1994.
- [13] Lise Arleth and Jan Skov Pedersen. Droplet polydispersity and shape fluctuations in aot [bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt] microemulsions studied by contrast variation small-angle neutron scattering. *Physical Review E*, 63:061406, May 2001.
- [14] S. Lipgens, D. Schübel, L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, J. Eastoe, and R. K. Heenan. Percolation in nonionic water-in-oil-microemulsion systems: A small angle neutron scattering study. *Langmuir*, 14(5):1041–1049, 1998.
- [15] Michihiro Nagao, Hideki Seto, Mitsuhiro Shibayama, and Norifumi L. Yamada. Small-angle neutron scattering study of droplet density dependence of the water-in-oil droplet structure in a ternary microemulsion. *Journal of Applied Crystallography*, 36(3 Part 1):602–606, Jun 2003.
- [16] Martin Kraska, Markus Domschke, and Bernd Stühn. Concentration induced ordering of microemulsion droplets in bulk and near the liquid-air interface. *Soft Matter*, 9:3488–3496, 2013.
- [17] R. Strey. Microemulsion microstructure and interfacial curvature. *Colloid and Polymer Science*, 272(8):1005–1019, 1994.
- [18] M. Gradzielski, D. Langevin, and B. Farago. Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film. *Physical Review E*, 53:3900–3919, Apr 1996.
- [19] F. Sicoli and D. Langevin. Shape fluctuations of microemulsion droplets. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(40):14819–14823, 1995.
- [20] R. Aveyard, B. P. Binks, and P. D. I. Fletcher. Interfacial tensions and aggregate structure in pentaethylene glycol monododecyl ether/oil/water microemulsion systems. *Langmuir*, 5(5):1210–1217, 1989.
- [21] A. Merdas, M. Gindre, R. Ober, C. Nicot, W. Urbach, and M. Waks. Nonionic surfactant reverse micelles of c12e4 in dodecane: Temperature dependence of size and shape. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(37):15180–15186, 1996.
- [22] D.D. Lee and S.H. Chen. Geometry of bicontinuous microemulsions as revealed by sans and simulations. *Il Nuovo Cimento D*, 16(9):1357–1366, 1994.
- [23] Christian Frank, Henrich Frielinghaus, Jürgen Allgaier, and Hartmut Prast. Nonionic surfactants with linear and branched hydrocarbon tails: Compositional analysis, phase behavior, and film properties in bicontinuous microemulsions. *Langmuir*, 23(12):6526–6535, 2007. PMID: 17489617.
- [24] Marc S. Leaver, Ulf Olsson, Hakan Wennerstrom, Reinhard Strey, and Ulrich Wurz. Phase behaviour and structure in a non-ionic surfactant-oil-water mixture. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91:4269–4274, 1995.
-

-
- [25] Joanna Rakowska, Krystyna Prochaska, Bozena Twardochleb, Monika Rojewska, Bozenna Porycka, and Anna Jaszkievicz. Selection of surfactants as main components of ecological wetting agent for effective extinguishing of forest and peatbog fires. *Chemical Papers*, 68:823–833, 2014.
- [26] R. Strey. I. experimental facts: Water-nonionic surfactant systems, and the effect of additives. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100(3):182–189, 1996.
- [27] Martin Kraska. *Mesostrukturen an der Flüssigkeit/Gas Grenzfläche*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [28] Richard A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002.
- [29] Samuel A. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surface. Interfaces, and Membranes*. Westview Press, 2003.
- [30] C.L. Sassen, A. Gonzalez Casielles, Th.W. de Loos, and J. de Swaan Arons. The influence of pressure and temperature on the phase behaviour of the system H₂O + C₁₂ + C₇E₅ and relevant binary subsystems. *Fluid Phase Equilibria*, 72(0):173 – 188, 1992.
- [31] Stefan Burauer, Thomas Sachert, Thomas Sottmann, and Reinhard Strey. On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4299–4306, 1999.
- [32] M. A. Van Dijk, J. G. H. Joosten, Y. K. Levine, and D. Bedeaux. Dielectric study of temperature-dependent aerosol of water/isooctane microemulsion structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(6):2506–2512, 1989.
- [33] Michael Kotlarchyk, Sow Hsin Chen, and John S. Huang. Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsion by small-angle neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(17):3273–3276, 1982.
- [34] Reinhard Strey. Phase behavior and interfacial curvature in water-oil-surfactant systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(3):402 – 410, 1996.
- [35] Thomas Sottmann and Cosima Stubenrauch. *Microemulsions*, chapter Phase Behavior, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, pages 1–47. Wiley, 2009.
- [36] Johan Reimer, Olle Söderman, Thomas Sottmann, Karsten Kluge, and Reinhard Strey. Microstructure of alkyl glucoside microemulsions: Control of curvature by interfacial composition. *Langmuir*, 19(26):10692–10702, 2003.
- [37] Sergey A. Tovstun and Vladimir F. Razumov. On the composition fluctuations of reverse micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(2):485 – 492, 2010.
- [38] W. Helfrich. Elastic properties of liquid bilayers: theory and possible experiments. *Zeitschrift für Naturforschung*, 28c:693, 1973.

-
- [39] T. Auth. *Soft Matter - From Synthetic to Biological Materials*, chapter Statistical Mechanics of Membranes, page C5. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
- [40] L. Magnus Bergström. Influence of bending energetics on the size, shape and polydispersity of droplet microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316(1-3):15 – 26, 2008.
- [41] M. Ueda and Z. A. Schelly. Mean aggregation number and water vapor pressure of aot reverse micellar systems determined by controlled partial pressure-vapor pressure osmometry (cpp-vpo). *Langmuir*, 4(3):653–655, 1988.
- [42] S. A. Safran. Fluctuations of spherical microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 78(4):2073–2076, 1983.
- [43] Scott T. Milner and S. A. Safran. Dynamical fluctuations of droplet microemulsions and vesicles. *Physical Review A*, 36:4371–4379, Nov 1987.
- [44] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse. Weakly to strongly structured mixtures. *Physical Review E*, 47:4197–4209, Jun 1993.
- [45] Julian Eastoe and Barnaby Warne. Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(6):800 – 805, 1996.
- [46] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman. *Surfactants and polymers in aqueous solution*, chapter Surfactant-polymer systems, pages 277–315. Wiley, 2003.
- [47] G. R. Strobl. Single chain conformations. In *The Physics of Polymers*, pages 15–67. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [48] Alexey Kabalnov, Ulf Olsson, and Haakan Wennerstroem. Polymer effects on the phase equilibrium of a balanced microemulsion. *Langmuir*, 10(7):2159–2169, 1994.
- [49] D. Das, J. Dey, A. K. Chandra, U. Thapa, and K. Ismail. Aggregation behavior of sodium dioctylsulfosuccinate in aqueous ethylene glycol medium. a case of hydrogen bonding between surfactant and solvent and its manifestation in the surface tension isotherm. *Langmuir*, 28(45):15762–15769, 2012.
- [50] Despina Papoutsis, Panagiotis Lianos, and Wyn Brown. Interaction of polyethylene glycol with water-in-oil microemulsions. 3. effect of polymer size and polymer concentration. *Langmuir*, 10(10):3402–3405, 1994.
- [51] Jyotsana Lal and Loïc Auvray. Perturbations of microemulsion droplets by confinement and adsorption of polymer. *Journal de Physique II France*, 4(12):2119–2125, 1994.
- [52] K. Nakaya, M. Imai, S. Komura, T. Kawakatsu, and N. Urakami. Polymer-confinement-induced nematic transition of microemulsion droplets. *Europhysics Letters*, 71(3):494, 2005.
- [53] Martin Müller, Bernd Stühn, Karsten Busse, and Jörg Kressler. Modification of a reverse microemulsion with a fluorinated triblock copolymer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335(2):228 – 233, 2009.

-
-
- [54] A. Hanke, E. Eisenriegler, and S. Dietrich. Polymer depletion effects near mesoscopic particles. *Physical Review E*, 59:6853–6878, Jun 1999.
- [55] M. Zackrisson, R. Andersson, and J. Bergenholtz. Depletion interactions in model microemulsions. *Langmuir*, 20(8):3080–3089, 2004. PMID: 15875833.
- [56] K.-Q. Xia, Y.-B. Zhang, P. Tong, and C. Wu. Interactions in mixtures of a microemulsion and a polymer. *Physical Review E*, 55:5792–5795, May 1997.
- [57] H. Bagger-Jørgensen, L. Coppola, K. Thuresson, U. Olsson, and K. Mortensen. Phase behavior, microstructure, and dynamics in a nonionic microemulsion on addition of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 13(16):4204–4218, 1997.
- [58] Masoud Amirkhani, Soheil Sharifi, Sergio S. Funari, and Othmar Marti. Depletion-induced sphere-cylinder transition in c12e5 microemulsion: a small-angle x-ray scattering study. *Molecular Physics*, 0(0):1–8, 2013.
- [59] S. Maccarrone, H. Frielinghaus, J. Allgaier, D. Richter, and P. Lindner. Sans study of polymer-linked droplets. *Langmuir*, 23(19):9559–9562, 2007.
- [60] Mario Schwab and Bernd Stühn. Relaxation phenomena and development of structure in a physically crosslinked nonionic microemulsion studied by photon correlation spectroscopy and small angle x-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6461–6471, 2000.
- [61] T. Sottmann. Solubilization efficiency boosting by amphiphilic block co-polymers in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1-2):57 – 65, 2002.
- [62] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, , and D. Richter. Amphiphilic block copolymers as efficiency boosters for microemulsions. *Langmuir*, 15(20):6707–6711, 1999.
- [63] D. Byelov, H. Frielinghaus, O. Holderer, J. Allgaier, and D. Richter. Microemulsion efficiency boosting and the complementary effect. 1. structural properties. *Langmuir*, 20(24):10433–10443, 2004.
- [64] R. J. Roe. *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, chapter Basics of X-ray and Neutron Scattering, pages 1–36. Oxford University Press, 2000.
- [65] J. S. Pedersen, D. Posselt, and K. Mortensen. Analytical treatment of the resolution function for small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 23(4):321–333, Aug 1990.
- [66] R. J. Roe. *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, chapter Small-Angle Scattering, pages 155–209. Oxford University Press, 2000.
- [67] G. V. Schulz. *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 43:25–46, 1939.
- [68] Bruno H. Zimm. The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 16(12):1093–1099, 1948.

-
-
- [69] R. Klein. *Neutron, X-ray and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter Interacting Colloidal Suspensions, pages 351–379. Elsevier, 2002.
- [70] N. W. Ashcroft and J. Lekner. Structure and resistivity of liquid metals. *Physical Review*, 145:83–90, May 1966.
- [71] M. Teubner and R. Strey. Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 87(5):3195–3200, 1987.
- [72] P. Debye. Molecular-weight determination by light scattering. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 51(1):18–32, 1947.
- [73] Gert Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [74] R. J. Roe. *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, chapter Inelastic Neutron scattering, pages 261–290. Oxford University Press, 2000.
- [75] R. Zorn. *Neutron, X-ray and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter Inelastic Neutron Scattering: Dynamics of Polymers, pages 221–255. Elsevier, 2002.
- [76] S W Lovesey and P Schofield. Inelastic coherent neutron scattering by small particles. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(15):2843, 1976.
- [77] Youhei Kawabata, Hideki Seto, Michihiro Nagao, and Takayoshi Takeda. Temperature- and pressure-dependences of shape fluctuations in a ternary microemulsion system. *Journal of Neutron Research*, 10(3):131–136, January 2002.
- [78] Manfred Kahlweit and Reinhard Strey. Phase behavior of ternary systems of the type H₂O-oil-nonionic amphiphile (microemulsions). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(8):654–668, 1985.
- [79] G. R. Strobl. A new method of evaluating slit-smeared small-angle X-ray scattering data. *Acta Crystallographica Section A*, 26(3):367–375, May 1970.
- [80] Tsuyoshi Shimobouji, Hideki Matsuoka, Norio Ise, and Hideo Oikawa. Small-angle x-ray scattering studies on nonionic microemulsions. *Physical Review A*, 39:4125–4131, Apr 1989.
- [81] J. R. Lu, Z. X. Li, T. J. Su, R. K. Thomas, and J. Penfold. Structure of adsorbed layers of ethylene glycol monododecyl ether surfactants with one, two, and four ethylene oxide groups, as determined by neutron reflection. *Langmuir*, 9(9):2408–2416, 1993.
- [82] U. Olsson and P. Schurtenberger. Structure, interactions, and diffusion in a ternary nonionic microemulsion near emulsification failure. *Langmuir*, 9(12):3389–3394, 1993.
- [83] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman. *Surfactants and polymers in aqueous solution*, chapter Introduction to surfactants, pages 1–37. Wiley, 2003.
- [84] N. Shimokawa and S. Komura. Morphological transition and emulsification failure in globular microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(9):–, 2009.

-
- [85] Paul D. I. Fletcher and Josef F. Holzwarth. Aggregation kinetics of oil-in-water microemulsion droplets stabilized by c12e5. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(6):2550–2555, 1991.
- [86] S. A. Safran. Saddle-splay modulus and the stability of spherical microemulsions. *Physical Review A*, 43:2903–2904, Mar 1991.
- [87] Hans Friedrich Eicke, Michal Borkovec, and Bikram Das-Gupta. Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1):314–317, 1989.
- [88] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomaecker, and D. Haase. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. *Langmuir*, 5(2):305–315, 1989.
- [89] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse. Microemulsions: a qualitative thermodynamic approach. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(10):3881–3894, 1990.
- [90] Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, S. Komura, T. Takeda, D. Schwahn, N. L. Yamada, and H. Nobutou. Temperature and pressure effects on the bending modulus of monolayers in a ternary microemulsion. *Physical Review Letters*, 92:056103, Feb 2004.
- [91] Markus Domschke, Martin Kraska, Rudolf Feile, and Bernd Stühn. AOT microemulsions: droplet size and clustering in the temperature range between the supercooled state and the upper phase boundary. *Soft Matter*, 9:11503–11512, 2013.
- [92] J. O. Carnali, A. Ceglie, B. Lindman, and K. Shinoda. Structure of microemulsions in the brine/aot/isooctane system at the hlb temperature studied by the self-diffusion technique. *Langmuir*, 2(4):417–423, 1986.
- [93] D. I. Svergun, P. V. Konarev, V. V. Volkov, M. H. J. Koch, W. F. C. Sager, J. Smeets, and E. M. Blokhuis. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. *Journal of Chemical Physics*, 113(4):1651–1665, July 2000.
- [94] Edgar M. Blokhuis and Wiebke F. C. Sager. Sphere to cylinder transition in a single phase microemulsion system: A theoretical investigation. *Journal of Chemical Physics*, 115(2):1073–1085, July 2001.
- [95] Amarnath Maitra, Charlly Mathew, and Manoj Varshney. Closed and open structure aggregates in microemulsions and mechanism of percolative conduction. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(13):5290–5292, 1990.
- [96] Tinka Spehr, Bernhard Frick, Isabelle Grillo, and Bernd Stühn. Supercooling of water confined in reverse micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(10):104204, 2008.
- [97] Tinka Spehr, Bernhard Frick, Isabelle Grillo, Peter Falus, Martin Müller, and Bernd Stühn. Structure and dynamics of reverse micelles containing supercooled water investigated by neutron scattering. *Physical Review E*, 79(3):031404, 2009.

-
- [98] Markus Domschke. *Einfluss der Tensidschicht auf Struktur und Dynamik von Mikroemulsionströpfchen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [99] Markus Appel, Tinka Luise Spehr, Robert Wipf, and Bernd Stühn. Water-AOT-alkylbenzene microemulsions: Influence of alkyl chain length on structure and percolation behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376(1):140 – 145, 2012.
- [100] Kozo Shinoda and Hironobu Kunieda. The effect of salt concentration, temperature, and additives on the solvent property of aerosol OT solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(2):586 – 589, 1987.
- [101] W. F. C. Sager. Systematic study on the influence of impurities on the phase behavior of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. *Langmuir*, 14(22):6385–6395, 1998.
- [102] Paul D. I. Fletcher, Andrew M. Howe, and Brian H. Robinson. The kinetics of solubilise exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 83:985–1006, 1987.
- [103] L.J. Fetters, D.J. Lohse, and R.H. Colby. Chain dimensions and entanglement spacings. In James E. Mark, editor, *Physical Properties of Polymers Handbook*, pages 447–454. Springer New York, 2007.
- [104] I. Grillo. Small-angle neutron scattering and applications in soft condensed matter. In Redouane Borsali and Robert Pecora, editors, *Soft Matter Characterization*, pages 723–782. Springer Netherlands, 2008.
- [105] Heinz Maier-Leibnitz Zentrum. KWS-1: Small-angle scattering diffractometer. *Journal of large-scale research facilities*, 1:A28, 2015.
- [106] B. Hammouda, D. Ho, and S. Kline. SANS from poly(ethylene oxide)/water systems. *Macromolecules*, 35(22):8578–8585, 2002.
- [107] Robert Wipf, Martin Kraska, Tinka Spehr, Jörg Nieberle, Holger Frey, and Bernd Stühn. Interaction between a water-in-oil microemulsion and a linear-dendritic poly(propylene oxide)-polyglycerol block copolymer. *Soft Matter*, 7:10879–10888, 2011.
- [108] Michael Kotlarchyk, Sow-Hsin Chen, John S. Huang, and Mahn Won Kim. Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering. *Physical Review A*, 29:2054–2069, Apr 1984.
- [109] Jan Christer Eriksson and Stig Ljunggren. Thermodynamic evaluation of the polydispersity of droplet microemulsions. *Langmuir*, 11(4):1145–1153, 1995.
- [110] Paul D. I. Fletcher and Dimitar N. Petsev. A model for the temperature-dependent interactions in uncharged droplet microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93:1383–1388, 1997.
- [111] Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, S. Komura, T. Takeda, and D. Schwahn. Neutron spin echo studies of the effects of temperature and pressure in a ternary microemulsion. *Applied Physics A*, 74(1):s534–s536, 2002.

-
-
- [112] B. Kuttich, P. Falus, I. Grillo, and B. Stühn. Form fluctuations of polymer loaded spherical microemulsions studied by neutron scattering and dielectric spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 141(8):084903, 2014.
- [113] A. M. Bellocq. Phase equilibria of polymer-containing microemulsions. *Langmuir*, 14(14):3730–3739, 1998.
- [114] Dirk Schübel, Oliver D. Bedford, Georg Ilgenfritz, Julian Eastoe, and Richard K. Heenan. Oligo- and polyethylene glycols in water-in-oil microemulsions. a sans study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:2521–2525, 1999.
- [115] Thomas Hellweg and Dominique Langevin. The dynamics in dodecane/c10e5/water microemulsions determined by time resolved scattering techniques. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 264(3-4):370 – 387, 1999.
- [116] B. Farago, M. Monkenbusch, K.D. Goecking, D. Richter, and J.S. Huang. Dynamics of microemulsions as seen by neutron spin echo. *Physica B: Condensed Matter*, 213-214(0):712 – 717, 1995.
- [117] Thomas Hellweg, Michael Gradzielski, Bela Farago, and Dominique Langevin. Shape fluctuations of microemulsion droplets: a neutron spin-echo study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 183 - 185(0):159 – 169, 2001.
- [118] Thomas Hellweg and Dominique Langevin. Bending elasticity of the surfactant monolayer in droplet microemulsions: Determination by a combination of dynamic light scattering and neutron spin-echo spectroscopy. *Physical Review E*, 57:6825–6834, Jun 1998.
- [119] J. S. Huang, S. T. Milner, B. Farago, and D. Richter. Study of dynamics of microemulsion droplets by neutron spin-echo spectroscopy. *Physical Review Letters*, 59:2600–2603, Nov 1987.
- [120] Thomas Hellweg, Annie Brulet, and Thomas Sottmann. Dynamics in an oil-continuous droplet microemulsion as seen by quasielastic scattering techniques. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:5168–5174, 2000.
- [121] Seigou Kawaguchi, Genji Imai, Junto Suzuki, Akira Miyahara, Toshiaki Kitano, and Koichi Ito. Aqueous solution properties of oligo- and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity. *Polymer*, 38(12):2885 – 2891, 1997.
- [122] B. Kuttich, O. Ivanova, I. Grillo, and B. Stühn. Polymer loaded microemulsions: Changeover from finite size effects to interfacial interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 145(16), 2016.
- [123] Björn Kuttich, Ann-Kathrin Grefe, and Bernd Stühn. Changes in the bending modulus of aot based microemulsions induced by the incorporation of polymers in the water core. *Soft Matter*, 12:6400–6411, 2016.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Andreas Gunther Weber
Geburtstag	19. Dezember 1983 in Frankfurt am Main
Nationalität	deutsch

Akademische Ausbildung

Februar 2017	Promotion
Dezember 2009 -Februar 2017	Promotionsstudium an der TU Darmstadt
30. April 2009	Abschluss als Master of Science
11. Juli 2007	Abschluss als Bachelor of Science
September 2005 - Juni 2006	Austauschstudent an der Universtät Salamanca, Spanien
Oktober 2003 - April 2009	Studium der Physik an der TU Darmstadt
17. Juni 2003	Abitur, Heinrich-Böll-Schule Hattersheim

Veröffentlichungen

ANDREAS WEBER UND BERND STÜHN. Structure and phase behavior of polymer loaded non-ionic and anionic microemulsions. The Journal of Chemical Physics, 144:14, 2016.